

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-188348

(43)Date of publication of application : 10.07.2001 7/10/01

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
C08F220/10  
C08F222/00  
C08F230/08  
C08K 5/00  
C08L 33/04  
C08L 35/00  
C08L 43/04  
G03F 7/004  
G03F 7/075  
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-303875

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.2000

(72)Inventor : MIZUTANI KAZUYOSHI  
YASUNAMI SHOICHIRO

(30)Priority

Priority number : 11298606 Priority date : 20.10.1999 Priority country : JP

## (54) POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive photoresist composition having high resolving power in the production of a semiconductor device, having evaluation with the same light exposure near the margin of resolution by which the size in which a nondense pattern vanishes and the marginal resolution size of a dense pattern show approximate values closer to each other and ensuring low surface roughness of a line pattern.

SOLUTION: The positive photoresist composition contains a resin containing repeating units with a specified structure and having solubility to an alkali developing solution increased by the action of an acid, a compound which generates the acid when irradiated with active light or radiation and an organic solvent which dissolves the above components.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

EXAMPLE

---

[Example] Hereafter, although this invention is concretely explained using an example, the contents of this invention are not limited to these.

The synthetic example 1 (composition of a resin (1))

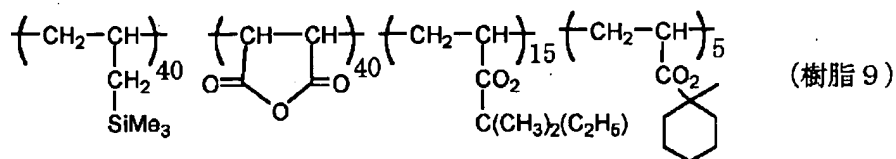
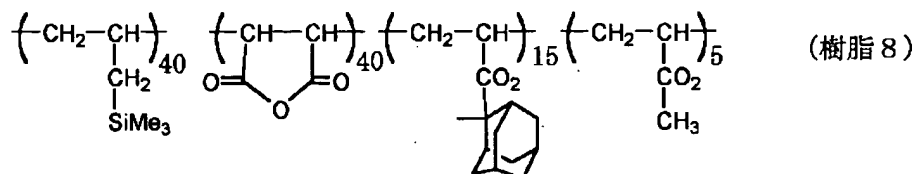
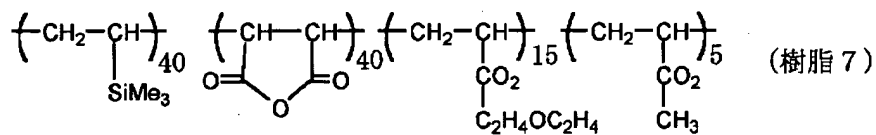
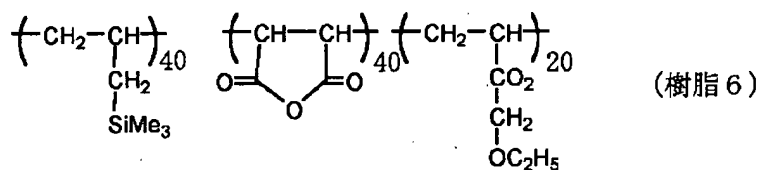
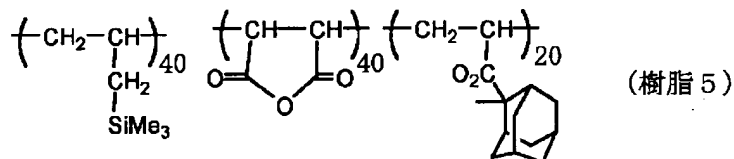
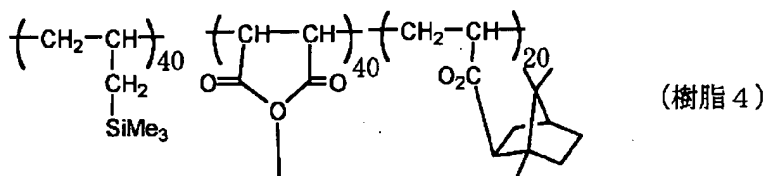
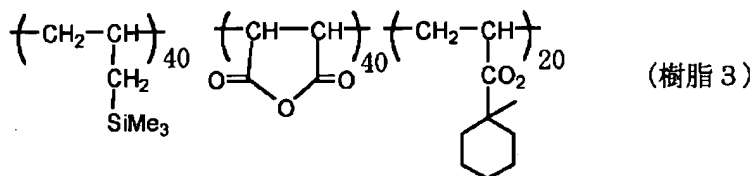
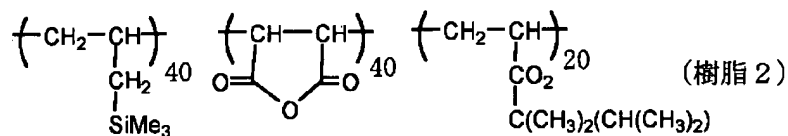
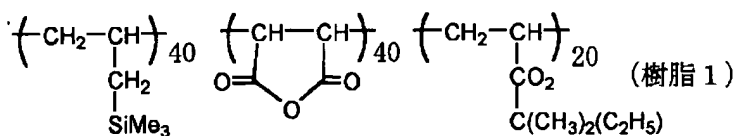
After adding trimethyl arylsilane 11.4g, 9.8g [ of maleic anhydrides ], and t-amyl acrylate 7.1g to dryness THF 34g, it heated at 65 degrees C under the nitrogen air current. the place by which reaction temperature was stabilized -- the polymerization initiator V-65 made from Wako Pure Chem Industry -- ten-mol% of the total number of mols of the aforementioned monomer -- the reaction was made to start in addition After making it react for 6 hours and diluting reaction mixture with THF to double precision, it supplied in a lot of hexanes, and white fine particles were deposited. Next, after dissolving the fine particles which deposited in an acetone for reduction of a residual monomer and a low-molecular component, as the hexane was added little by little there, deposit \*\* of the polymer was carried out. After dissolving again the polymer which precipitated in the lower layer in an acetone, it supplied in a lot of hexanes, and white fine particles were deposited. After filtration recovered white polymer, reduced pressure drying was performed and the resin (1) was obtained. As a result of GPC measurement, the molecular weight of the obtained resin (1) made polystyrene the correlation sample, and was 5600 in the weighted mean, and the content of a with a molecular weight of 1000 or less component was 4% in the surface ratio of GPC.

[0125] The synthetic examples 2-18 (resin (2) composition of - (18))

Resin (2) - (18) was compounded in the same synthesis method as the synthetic example 1. The above-mentioned resin (1) The rate of a mole ratio and weight average molecular weight of each repeat unit of - (18) are shown in the following structure expression and Table 1.

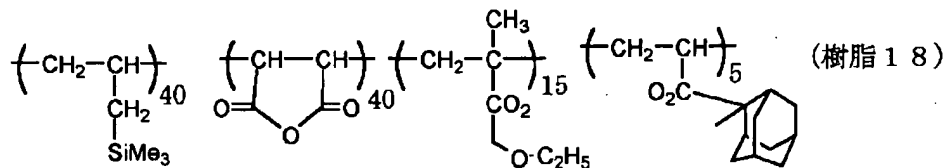
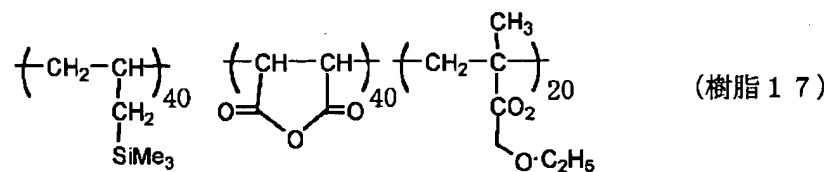
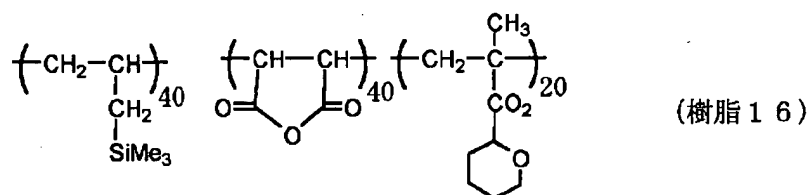
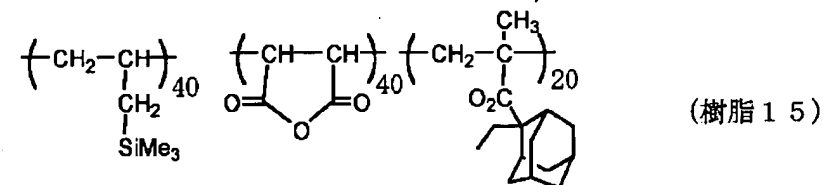
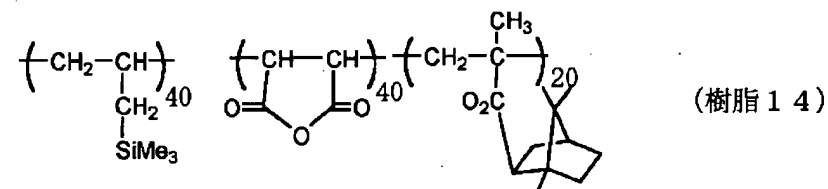
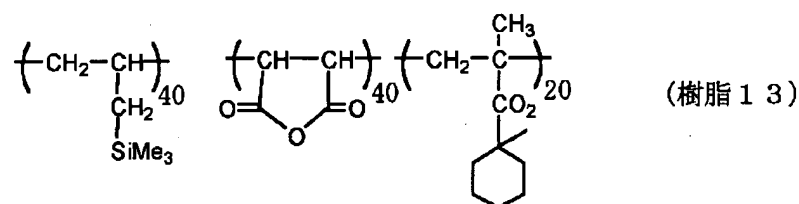
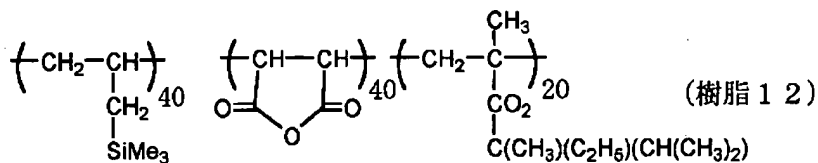
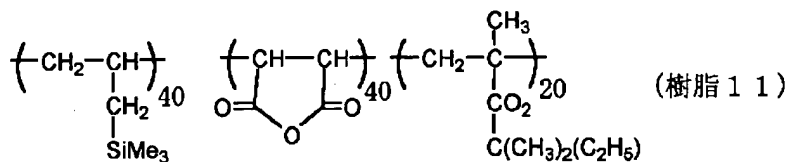
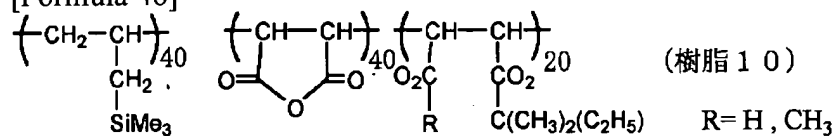
[0126]

[Formula 45]



[0127]

[Formula 46]



[0128] Composition of the example of comparison (composition of a resin (C1))

After adding trimethyl arylsilane 11.4g, 9.8g [ of maleic anhydrides ], and t-butyl acrylate 6.4g to dryness THF34g, it heated at 65 degrees C under the nitrogen air current. the place by which reaction temperature was stabilized -- the polymerization initiator V-65 made from Wako Pure Chem Industry -- ten-mol% of the total number of mols of the aforementioned monomer -- the reaction was made to start in addition After making it react for 6 hours and diluting reaction mixture with THF to double precision, it supplied in a lot of hexanes, and white fine particles were deposited. Next, after dissolving the fine particles which deposited in an acetone for reduction of a residual monomer and a low-molecular component, as the hexane was added little by little there, deposit \*\* of the polymer was carried out. After dissolving again the polymer which precipitated in the lower layer in an acetone, it supplied in a lot of hexanes, and white fine particles were deposited. After filtration recovered white polymer, reduced pressure drying was performed and the resin (C1) was obtained. As a result of GPC measurement, the molecular weight of the obtained resin (C1) made polystyrene the correlation sample, and was 9600 in the weighted mean, and the content of a with a molecular weight of 1000 or less component was 4% in the surface ratio of GPC.

[0129]

(Example 1)

It is a resin as an acidolysis nature resin (A) component (1). 2g and exposure. It is a triphenylsulfonium nona freight as a compound component which generates an acid. 0.12g and DBU 0.012g, surfactant (megger fuck F176) 0.003g was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 19.2g, and the MF was carried out by the 0.1-micrometer membrane filter. a silicon wafer -- a FHi-028D resist (FUJIFUIRUMU aurin company make, resist for i lines) -- the product made from canon -- it applied using coating-machine CDS-650, and and 90 degrees C of homogeneous membranes of 0.83 micrometers of thickness were obtained [ for 90 seconds ] Thickness was set to 0.71 micrometers when this was heated 200 more degrees C for 3 minutes. the silicon content resist constituent besides adjusted above -- an application -- and 90 degrees C was painted by 0.20-micrometer thickness [ for 90 seconds ]

[0130] In this way, it exposed, loading an ArF excimer laser stepper with a resolution mask for the obtained wafer, and changing light exposure and a focus. the tetramethylammonium hydronalium oxide developer (2.38%) after heating 120 degrees C for 90 seconds in a clean room after that -- for 60 seconds -- developing negatives -- distilled water -- a rinse -- it dried and the pattern was obtained When observed with the scanning electron microscope, 0.15 micrometers (dense pattern of a line/space (1/1)) were resolving. It was 0.17 micrometers when \*\*\*\* to which the sparse pattern of a line/space (1/10) disappears was observed on condition that the same light exposure as this, and the depth of focus. Moreover, surface roughness was A in visual evaluation. Surface roughness observed the size of the dry area on the front face of a line in 0.17-micrometer a line / space pattern (1/1) here at SEM, visual evaluation was carried out, and it evaluated in three stages of A, B, and C sequentially from the better one. A and the thing seen for a while were set to B, and what is seen clearly was set to C for what surface roughness is hardly regarded as.

[0131] (Examples 2-4) Except having used the resist constituent of prescription shown in Table 1, respectively instead of the resist constituent in an example 1, it was made completely the same as an example 1, the positive-type photoresist constituent was adjusted, and exposure and the development were performed like the example 1. The obtained performance was shown in Table 3.

[0132] (Example 1 of comparison) In the example 1, as shown in Table 2, except having removed the following organic basic compound and/or the fluorine system, the silicon system, or the Nonion system surfactant, it was made completely the same as an example 1, the positive-type photoresist constituent was adjusted, and exposure and the development were performed like the example 1. The obtained performance was shown in Table 4. (Examples 2-12 of comparison) It evaluated about the constituent of prescription of a publication to Table 2 like the example 1 of comparison. The result was shown in Table 4.

[0133]

[Table 1]  
表 1

実施例	(A)樹脂成分 構造	分子量	(B)光酸発生剤	(C)溶剤
1	樹脂 (1)	13300	トリフェニルスルホニウム ノナフレート	PGMEA
2	樹脂 (2)	9800	トリフェニルスルホニウム トリフレート	PGMEA
3	樹脂 (3)	9200	ビス(p-tert-アミルフェニル)エーテルニウム トシレート	PGMEA
4	樹脂 (4)	5100	4-tert-ブチルフェニルフェニルエーテルニウム ノナフレート	EL
5	樹脂 (5)	8600	4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウ ム ハーフフルオロオクチルスルホネート	PGMEA
6	樹脂 (6)	7400	トリフェニルスルホニウム ハーフフルオロ オクチルスルホネート	PGMEA
7	樹脂 (7)	5300	ビス(p-tert-アミルフェニル)エーテルニウム トシレート	PGMEA
8	樹脂 (8)	14900	4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウ ム ノナフレート	PGMEA
9	樹脂 (9)	5900	トリフェニルスルホニウム ハーフフルオロ オクチルスルホネート	PGMEA
10	樹脂 (10)	8300	トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオ フェニルスルホネート	PGMEA
11	樹脂 (11)	15600	トリフェニルスルホニウム ノナフレート	PGMEA
12	樹脂 (12)	5600	トリフェニルスルホニウム ノナフレート	PGMEA
13	樹脂 (13)	9200	4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウ ム ノナフレート	PGMEA
14	樹脂 (14)	11600	トリフェニルスルホニウム ハーフフルオロ オクチルスルホネート	PGMEA
15	樹脂 (15)	12600	4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウ ム ノナフレート	PGMEA
16	樹脂 (16)	5100	4-tert-ブチルフェニルフェニルエーテルニウム ノナフレート	EL
17	樹脂 (17)	10300	2,4,6-トリフェニルジフェニルジフェ ニルスルホニウム ノナフレート	PGMEA
18	樹脂 (18)	10600	ビス(4-tert-アミルフェニル)エーテルニウム ハーフフルオロオクチルスルホネート	PGMEA

[0134]  
[Table 2]  
表 2

比較例	(A)樹脂成分 構造	分子量	(B)光酸発生剤	(C)溶剤
	樹脂 (C1)	12700	トリフェニルスルホニウム ノナフレート	PGMEA

[0135]

[Table 3]

表 3

実施例	解像力 ( $\mu\text{m}$ ) 密パターン	疎パターン消失寸法 ( $\mu\text{m}$ )	表面ラフネス
1	0.15	0.17	A
2	0.15	0.17	A
3	0.16	0.18	B
4	0.16	0.18	A
5	0.17	0.18	B
6	0.15	0.17	A
7	0.16	0.18	B
8	0.17	0.18	A
9	0.16	0.18	B
10	0.16	0.18	A
11	0.16	0.18	B
12	0.15	0.17	A
13	0.16	0.17	B
14	0.16	0.18	B
15	0.16	0.18	B
16	0.17	0.18	A
17	0.16	0.18	B
18	0.16	0.18	B

[0136]

[Table 4]

表 4

比較例	解像力 ( $\mu\text{m}$ )	矩形性 SEM 観察目視	表面ラフネス
1-1	0.15	0.19	C

[0137] When the above-mentioned result was seen, the constituent of this invention showed the performance which was excellent in all evaluation criteria.

---

[Translation done.]

2001-188348A

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

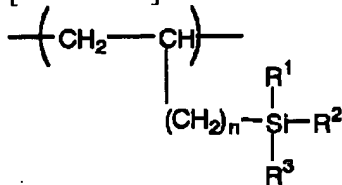
## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The positive-type photoresist constituent characterized by containing following (A) - (C) at least.

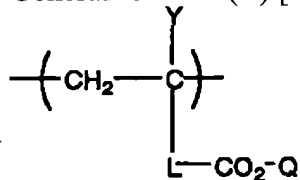
(A) The organic-solvent general formula which dissolves the compound (C) above (A) which generates an acid by irradiation of the binder (resin B) activity beam of light or radiation in which the repeat unit expressed with the following general formula (I), the repeat unit expressed with the following general formula (II), and the repeat unit expressed with the following general formula (III) are contained, and the solubility to an alkali developer increases by operation of an acid, and (B) (I)

[Formula 1]



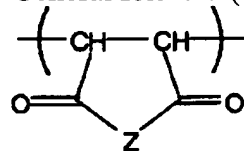
R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup> express an alkyl group, a halo alkyl group, a halogen atom, an alkoxy group, a trialkylsilyl group, or a trialkyl silyloxy machine independently among a formula (I), respectively. n expresses 0 or 1.

General formula (II) [Formula 2]



Y expresses a hydrogen atom, a methyl group, a cyano group, or a chlorine atom among a formula (II). L expresses single bond or a divalent connection machine. Q expresses the or more 5 carbon number [ or less 20 ] 3rd class alkyl group or an alkoxy methyl group, an alkoxy ethyl group, or an isoboronyl machine.

General formula (III) [Formula 3]



Z expresses an oxygen atom or -N(R<sup>3</sup>)- among a formula (III). R<sup>3</sup> expresses a hydrogen atom, a hydroxyl group, the alkyl group that has branching which also spreads a straight chain, or -O-SO<sub>2</sub>-R<sub>4</sub>. R<sub>4</sub> expresses an alkyl group or a trihalomethyl group.

[Claim 2] The positive-type photoresist constituent according to claim 1 characterized by n in the

·aforementioned general formula (I) being 1.

[Claim 3] The positive-type photoresist constituent according to claim 1 or 2 characterized by the above-mentioned (B) component being the compound which generates an organic sulfonic acid by irradiation of an activity beam of light or radiation.

[Claim 4] The positive-type photoresist constituent of the claim 3 publication characterized by the above-mentioned (B) component being the sulfonium salt or the iodonium-salt compound which generates an organic sulfonic acid by irradiation of an activity beam of light or radiation.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-188348

(P2001-188348A)

(43)公開日 平成13年7月10日(2001.7.10)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 220/10		C 0 8 F 220/10	4 J 0 0 2
222/00		222/00	4 J 1 0 0
230/08		230/08	
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 42 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-303875(P2000-303875)  
(22)出願日 平成12年10月3日(2000.10.3)  
(31)優先権主張番号 特願平11-298606  
(32)優先日 平成11年10月20日(1999.10.20)  
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000005201  
富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地  
(72)発明者 水谷 一良  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内  
(72)発明者 安波 昭一郎  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内  
(74)代理人 100105647  
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 半導体デバイスの製造において、高解像力を有し、しかも解像限界あたりにおいて、同一露光量の評価で、疎パターンが消失してしまう寸法と密パターンの限界解像寸法の二者がより近い近似値を示し、更にラインパターンの表面ラフネスが小さいポジ型フォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 特定の構造の繰り返し単位を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物および上記成分を溶解する有機溶剤を含有するポジ型フォトレジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

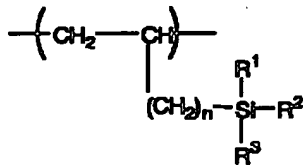
【請求項1】 少なくとも下記(A)～(C)を含有する事を特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

(A) 下記一般式(I)で表される繰り返し単位と、下記一般式(II)で表される繰り返し単位と、下記一般式(III)で表される繰り返し単位とを含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大するバインダー樹脂

(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物

(C) 上記(A)、(B)を溶解する有機溶剤  
一般式(I)

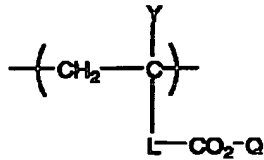
【化1】



式(I)中、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、それぞれ独立にアルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、又はトリアルキルシリルオキシ基を表す。nは0または1を表す。

一般式(II)

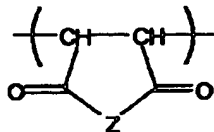
【化2】



式(II)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基又は塩素原子を表す。Lは単結合または2価の連結基を表す。Qは炭素数5以上20以下の3級アルキル基、またはアルコキシメチル基、アルコキシエチル基もしくはイソボロニル基を表す。

一般式(III)

【化3】



式(III)中、Zは酸素原子または-N(R<sup>3</sup>)-を表す。R<sup>3</sup>は水素原子、水酸基、直鎖もしくは分岐を有するアルキル基または-O-SO<sub>2</sub>-R<sup>4</sup>を表す。R<sup>4</sup>はアルキル基またはトリハロメチル基を表す。

【請求項2】 前記一般式(I)におけるnが1である事を特徴とする請求項1記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項3】 上記(B)成分が、活性光線または放射線の照射により有機スルホン酸を発生する化合物であることを特徴とする請求項1または2記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項4】 上記(B)成分が、活性光線または放射線の照射により有機スルホン酸を発生するスルホニウム塩またはヨードニウム塩化合物であることを特徴とする請求3記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

10 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶パネル等の製造に用いるポジ型フォトレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子、磁気バブルメモリ、集積回路等の電子部品を製造するためのパターン形成法としては、従来より、紫外線又は可視光線に感光するフォトレジストを利用する方法が幅広く実用に供されている。フォトレジストには、光照射により被照射部が現像液に不溶化するネガ型と、反対に可溶化するポジ型とがあるが、ネガ型はポジ型に比べて感度が良く、湿式エッチングに必要な基板との接着性及び耐薬品性にも優れていることから、近年までフォトレジストの主流を占めていた。

【0003】しかし、半導体素子等の高密度化・高集積化に伴い、パターンの線幅や間隔が極めて小さくなり、また、基板のエッチングにはドライエッチングが採用されるようになったことから、フォトレジストには高解像度及び高ドライエッチング耐性が望まれるようになり、現在ではポジ型フォトレジストが大部分を占めるようになった。更に、近年電子機器の多機能化、高度化に伴ない、高密度化及び高集積化を図るべくパターンの微細化が強く要請されている。

【0004】即ち、集積回路の横方向の寸法の縮小に比べてその縦方向の寸法はあまり縮小されていないために、レジストパターンの幅に対する高さの比は大きくなるざるを得なかった。このため、複雑な段差構造を有するウエハー上でレジストパターンの寸法変化を押さえていくことは、パターンの微細化が進むにつれてより困難になってきた。さらに、各種の露光方式においても、最小寸法の縮小に伴ない問題が生じてきている。例えば、光による露光では、基板の段差に基づく反射光の干渉作用が、寸法精度に大きな影響を与えるようになり、一方電子ビーム露光においては、電子の後方散乱によって生ずる近接効果により、微細なレジストパターンの高さとの幅の比を大きくすることができなくなった。

【0005】これらの多くの問題は多層レジストシステムを用いることにより解消されることが見出された。多層レジストシステムについては、ソリッドステート・テ

クノロジー、74 (1981) [Solid State Technology, 74 (1981)] に概説が掲載されているが、この他にもこのシステムに関する多くの研究が発表されている。一般的に多層レジスト法には3層レジスト法と2層レジスト法がある。3層レジスト法は、段差基板上に有機平坦化膜を塗布し、その上に、無機中間層、レジストを重ね、レジストをパターニングした後、これをマスクとして無機中間層をドライエッチングし、さらに、無機中間層をマスクとして有機平坦化膜をO<sub>2</sub> RIE (リアクティブイオンエッチング) によりパターニングする方法である。この方法は、基本的には、従来からの技術が使用できるために、早くから検討が開始されたが、工程が非常に複雑である、あるいは有機膜、無機膜、有機膜と三層物性の異なるものが重なるために中間層にクラックやピンホールが発生しやすいといったことが問題点になっている。

【0006】この3層レジスト法に対して、2層レジスト法では、3層レジスト法でのレジストと無機中間層の両方の性質を兼ね備えたレジスト、すなわち、酸素プラズマ耐性のあるレジストを用いるために、クラックやピンホールの発生が抑えられ、また、3層から2層になるので工程が簡略化される。しかし、3層レジスト法では、上層レジストに従来のレジストが使用できるのに対して、2層レジスト法では、新たに酸素プラズマ耐性のあるレジストを開発しなければならないという課題があった。

【0007】以上の背景から、2層レジスト法等の上層レジストとして使用できる酸素プラズマ耐性に優れた、高感度、高解像度のポジ型フォトレジスト、特に、現行プロセスを変えことなく使用できるアルカリ現像方式のレジストの開発が望まれていた。

【0008】さらに、ハーフミクロン以下の線幅からなる超微細パターンの加工に必要な超LSIの製造等においては、リソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長の短波化が進行し、今やKrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光を用いる事が検討されるまでになってきている。この様な短波長の光リソグラフィーでは、レジストは化学増幅型と呼ばれるものを用いるのが一般的である。なかでもArFエキシマレーザー光を利用する場合は、膜の光学的透明性の観点からレジストの主成分となるバインダー樹脂中にフェノール構造を導入する事は適当ではなく、 $\alpha$ -ブチルエステル等の3級エステル、1-アルキルアダマンチルエステル、カルボン酸のTHP保護体など、酸で分解してカルボン酸を発生する構造を画像形成性部位として含有する樹脂ポリマーをバインダーとして用いるのが一般的である。

【0009】ArFエキシマレーザー光に透明な画像形成性部位を含有するSi含有レジストの例として、無水マレイン酸-不飽和カルボン酸 $\alpha$ -ブチルエステル-

アリルトリメチルシランからなるターポリマーが特開平5-11450号公報に開示されている。このレジストは、超微細パターンの加工に向けてライン/スペースの密パターンにおける解像力には優れたものの、その解像限界あたりにおいて、疎パターンが消失しやすいという問題点があった。さらにラインパターン表面の荒れ(表面ラフネス)が大きいという問題もあった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、半導体デバイスの製造において、高解像力を有し、しかも解像限界あたりにおいて、同一露光量の評価で、疎パターンが消失してしまう寸法と密パターンの限界解像寸法の二者がより近い近似値を示すポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。本発明の他の目的は、ラインパターンの表面ラフネスが小さいポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物について鋭意検討した結果、特定の繰返し単位を共重合した酸分解性樹脂と特定の添加剤を用いることにより、本発明の目的が達成されることを見出した。即ち、本発明は、下記ポジ型フォトレジスト組成物である。

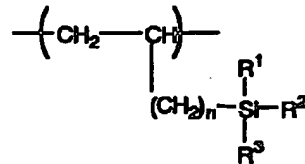
【0012】(1) 少なくとも下記(A)~(C)を含有する事を特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

(A) 下記一般式(I)で表される繰返し単位と、下記一般式(II)で表される繰返し単位と、下記一般式(III)で表される繰返し単位とを含有し、酸的作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大するバインダー樹脂(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物

(C) 上記(A)、(B)を溶解する有機溶剤一般式(I)

【0013】

【化4】



【0014】式(I)中、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>は、それぞれ独立にアルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、又はトリアルキルシリルオキシ基を表す。nは0または1を表す。一般式(II)

【0015】

【化5】

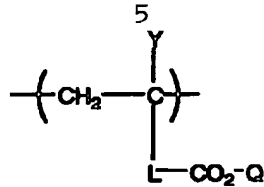
10

20

30

40

50

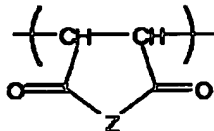


【0016】式(II)中、Yは水素原子、メチル基、シアノ基又は塩素原子を表す。Lは単結合または2価の連結基を表す。Qは炭素数5以上20以下の3級アルキル基、またはアルコキシメチル基、アルコキシエチル基もしくはイソボロニル基を表す。

一般式(III)

【0017】

【化6】



【0018】式(III)中、Zは酸素原子または $-\text{N}(\text{R}^3)-$ を表す。 $\text{R}^3$ は水素原子、水酸基、直鎖もしくは分岐を有するアルキル基または $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}^4$ を表す。 $\text{R}^4$ はアルキル基またはトリハロメチル基を表す。

【0019】(2) 前記一般式(I)におけるnが1である事を特徴とする前記(1)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(3) 上記(B)成分が、活性光線または放射線の照射により有機スルホン酸を発生する化合物であることを特徴とする前記(1)または(2)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(4) 上記(B)成分が、活性光線または放射線の照射により有機スルホン酸を発生するスルホニウム塩またはヨードニウム塩化合物であることを特徴とする前記(3)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0020】本発明においては、特定の繰り返し単位を有するシリコン含有酸分解性樹脂とともに、有機塩基性化合物と特定の界面活性剤を併用することで、パターンの矩形性及びラインエッジラフネスが改良される。その機構は明らかではないが、有機塩基性化合物と特定の界面活性剤が協働的に働いて、ライン側壁及びエッジ部分

6

に相当するエリアの上記酸分解性樹脂の酸分解性基分解率、及びそれに起因する現像液溶解性が制御されたものと推定される。

【0021】

【発明の実施の形態】まず、本発明の(A)の樹脂について説明する。繰り返し構造単位(I)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立にアルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシリルオキシ基から選ばれる基を表す。上記アルキル基としては、炭素数1~10の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である。ハロアルキル基としては、クロロメチル基、プロモメチル基、ヨードメチル基が挙げられる。

【0022】アルコキシ基としては、炭素数1~6の直鎖または分岐のアルコキシ基であり、更に好ましくはメトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、中でも特に好ましいのはメトキシとエトキシ基である。

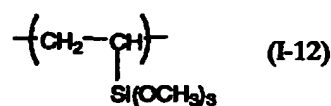
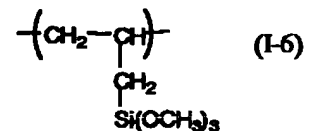
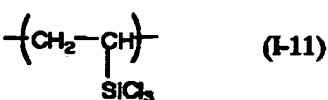
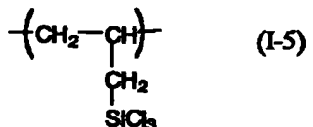
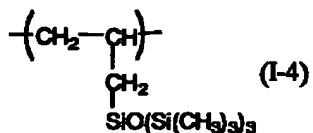
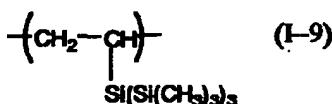
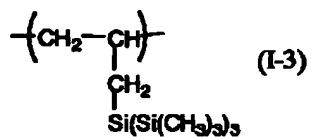
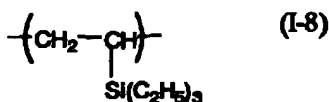
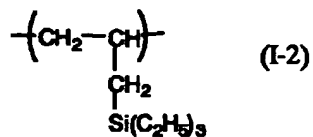
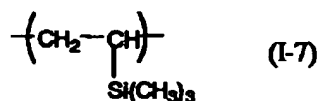
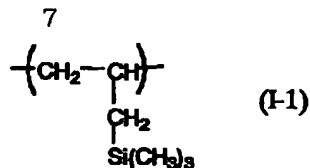
【0023】トリアルキルシリルのアルキル基としては炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、中でも最も好ましいのはメチル基である。トリアルキルシリルオキシ基のアルキル基としては炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基であり、中でも最も好ましいのはメチル基である。nは0または1を表し、好ましくは1である。これにより、エッジラフネスが一層良好となる。

【0024】上記一般式(I)で表される繰り返し単位的具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0025】

【化7】

40

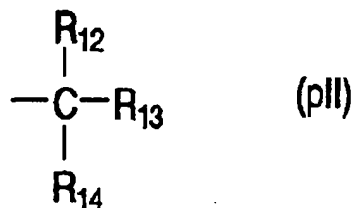
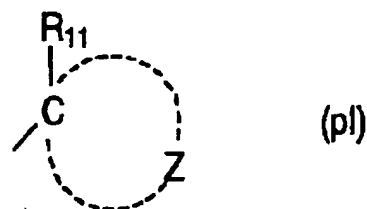


【0026】繰返し単位(II)において、Yは水素原子、メチル基、シアノ基、塩素原子から選ばれる基を表す。Lは単結合もしくは2価の連結基を表す。Qは炭素数5以上20以下の3級アルキル基、又はアルコキシメチル基、アルコキシエチル基もしくはイソボロニル基を表す。そのような基としては具体的には、*t*-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソシクロヘキシル基、2-メチル-アダマンチル基等を挙げることができる。

【0027】さらに、Qが示す炭素数3以上20以下の3級アルキル基としては、下記式(pI)または(pII)で示される基が好ましい。

【0028】

【化8】



(式中、R<sub>11</sub>は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基又は*sec*-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R<sub>12</sub>~R<sub>14</sub>は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、その

アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

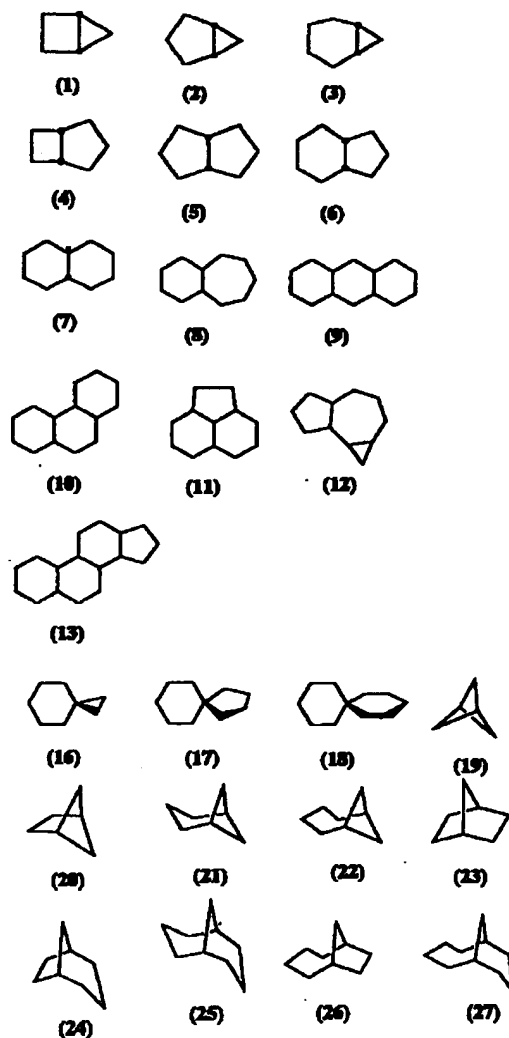
【0029】 $R_{12} \sim R_{14}$ における脂環式炭化水素基ある

いはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基として \*10

\*は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0030】

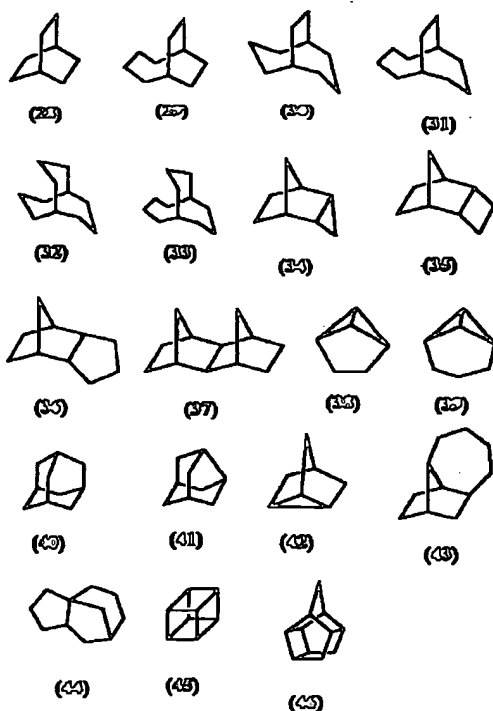
【化9】



【0031】

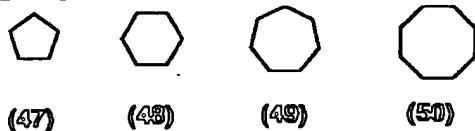
【化10】

11



【0032】

【化11】



12

【0033】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

10

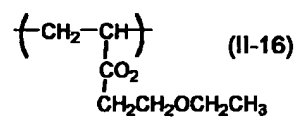
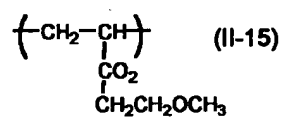
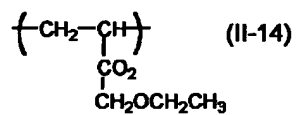
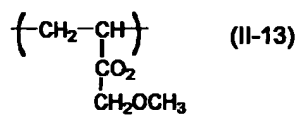
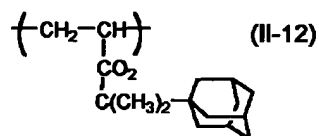
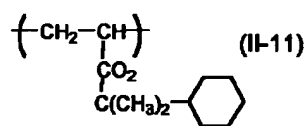
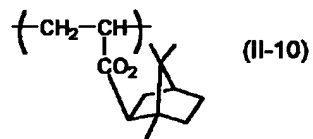
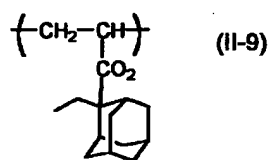
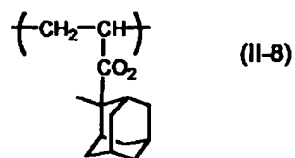
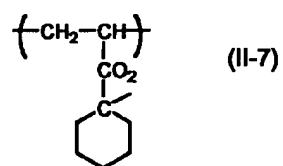
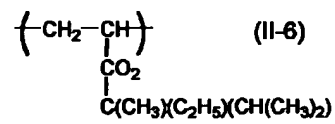
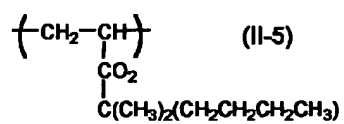
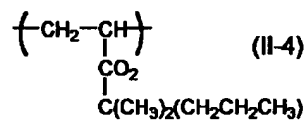
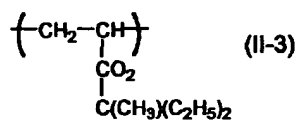
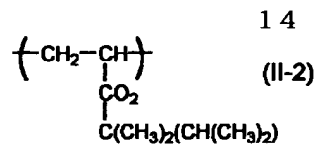
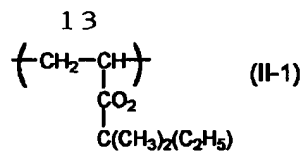
【0034】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

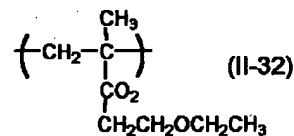
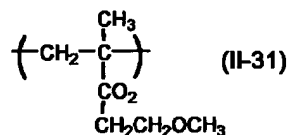
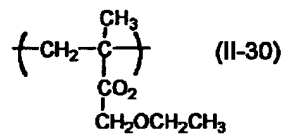
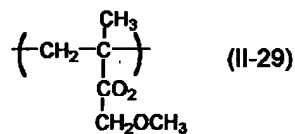
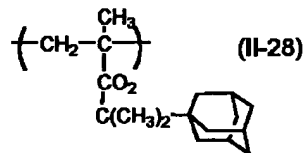
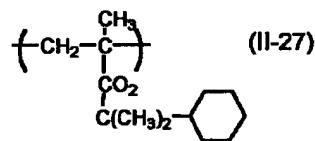
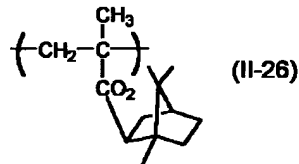
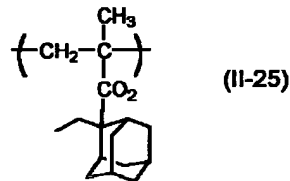
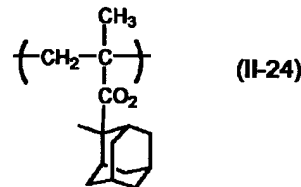
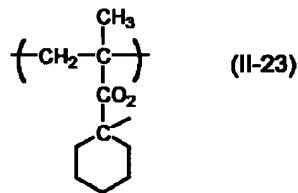
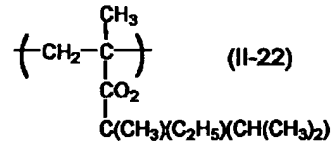
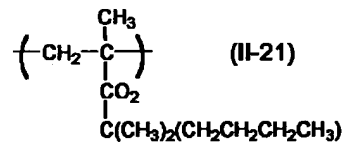
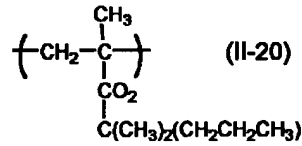
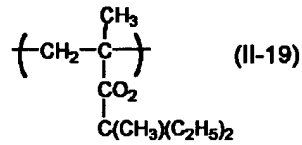
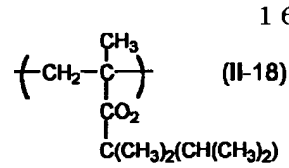
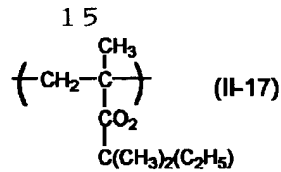
20

【0035】上記一般式(IIa)で表される繰り返し単位の具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0036】

【化12】





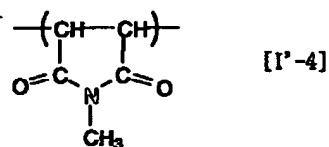
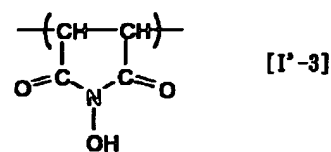
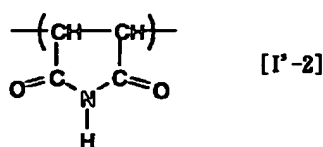
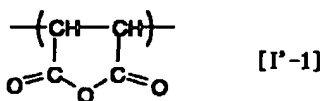
【0038】繰り返し単位(III)において、Zは酸素原子、N-R<sup>3</sup>を表す。R<sup>3</sup>は水素原子、水酸基、直鎖または分岐を有するアルキル基、あるいは-O-SO<sub>2</sub>-R<sup>4</sup>を表す。R<sup>4</sup>はアルキル基、トリハロメチル基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>のアルキル基としては、炭素数1~10の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭\*50

\*素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である。上記一般式(III)で表される繰り返し単位的具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものでは

ない。

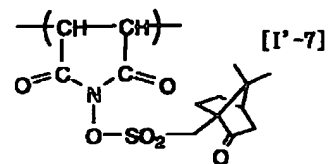
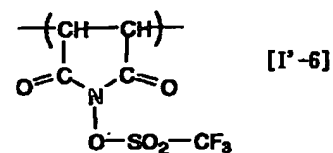
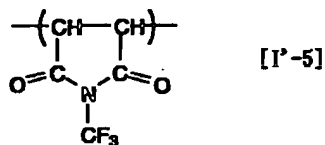
【0039】

【化14】



【0040】

【化15】



【0041】本発明に係る樹脂は、本発明の効果が有効に得られる範囲内で、更に以下のような単量体が該樹脂を構成する繰返し単位を与えるものとして共重合されていてもよいが、下記単量体に限定されるものではない。これにより、前記樹脂に要求される性能、特に

(1) 塗布溶剤に対する溶解性、(2) 製膜性(ガラス転移点)、(3) アルカリ現像性、(4) 膜べり(親疎

水性、アルカリ可溶性基選択)、(5) 未露光部の基板への密着性、(6) ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物などを挙げることができる。

【0042】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸- $\gamma$ -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど)；

【0043】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい。)メタクリレート(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)；

【0044】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 $\gamma$ -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基などがある。)、N, N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0045】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基とし

ては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、*n*-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、N、N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミドなど;

【0046】アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど;

【0047】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルプロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど);

【0048】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクトエート、ビニル- $\beta$ -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレートなど;

【0049】イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど);アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等がある。

【0050】本発明における(A)樹脂において、一般式(I)で表される繰返し単位、ならびに繰返し単位(II)で表される一方の繰返し単位、一般式(III)で表される繰返し単位の含有量は、所望のレジストの酸素プラズマエッチング耐性、感度、パターンのクラッキング防止、基板密着性、レジストプロファイル、さらには一般的なレジストの必要要件である解像力、耐熱性、等を勘案して適宜設定することができる。一般的に、本発明の(A)樹脂において、一般式(I)で表される繰返し単位の含有量は、全繰返し単位に対して、10~90モル%であり、好ましくは15~70モル%、さらに好ましくは20~50モル%である。また繰返し単位(II)で表される繰返し単位の含有量は、全繰返し単位に対して、5~50モル%であり、好ま

しくは10~40モル%である。繰返し単位(III)の含有量は、全繰返し単位に対して、10~90モル%であり、好ましくは15~70モル%、さらに好ましくは20~60モル%である。

【0051】本発明の(A)樹脂において、一般式(I)で表される繰返し単位に相当する単量体、一般式(II)で表される繰返し単位に相当する単量体、および一般式(III)で表される繰返し単位に相当する単量体を重合触媒存在下で共重合することによって得ることができる。

【0052】本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000~200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0053】本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物において、本発明に係る(A)樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40~99.99重量%が好ましく、より好ましくは50~99.97重量%である。

【0054】次に(B)活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物について説明する。本発明で用いられる活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用される公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくはg線、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線またはイオンビームにより酸を発生させる化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して用いることができる。本発明で用いられる活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0055】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえばS.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のア

ンモニウム塩、D.C.Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J.V.Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W.R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,442号、同297,442号、米国特許第3,902,114号同4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E.Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B.Anit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205(1973)、D.H.R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571(1965)、P.M.Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P.M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S.Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E.Reichman et al, *J. Electrochem. So*

c., *Solid State Sci. Technol.*, 130(6), F.M.Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G. Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13(4)、W.J.Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo, H.Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0056】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5586(1982)、S.P.Pappas et al, *J. Imaging Sci.*, 30(5), 218(1986)、S.Kondo et al, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, *Makromol. Chem.*, 152, 153, 163(1972)、J.V.Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

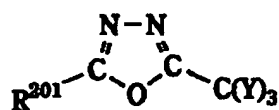
【0057】さらにV.N.R.Pillai, *Synthesis*, (1), 1(1980)、A.Abad et al, *Tetrahedron Lett.*, (47) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al, *J. Chem. Soc., (C)*, 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0058】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

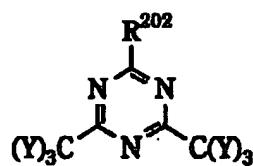
(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0059】

【化16】



(PAG1)



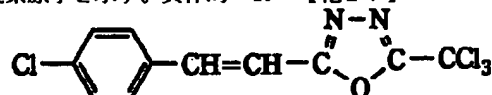
(PAG2)

【0060】式中、 $\text{R}^{201}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 $\text{R}^{202}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的\*10

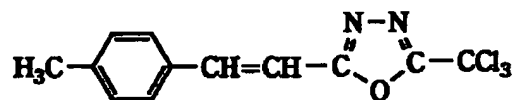
\*には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0061】

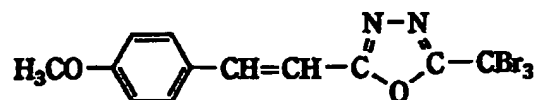
【化17】



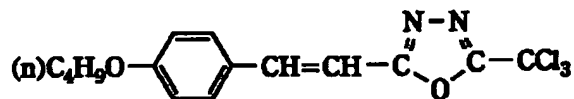
(PAG1-1)



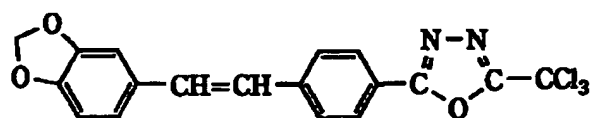
(PAG1-2)



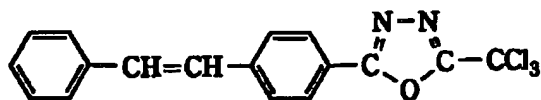
(PAG1-3)



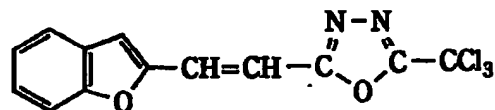
(PAG1-4)



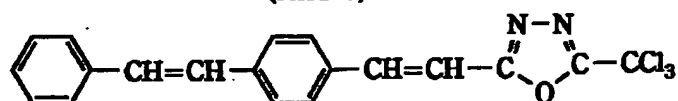
(PAG1-5)



(PAG1-6)



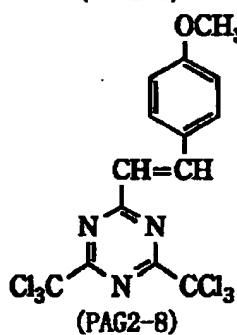
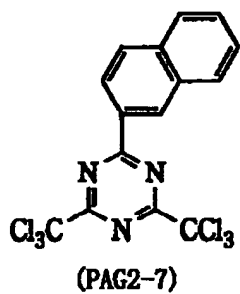
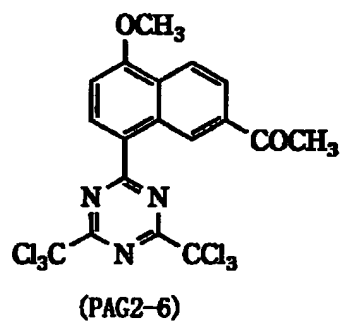
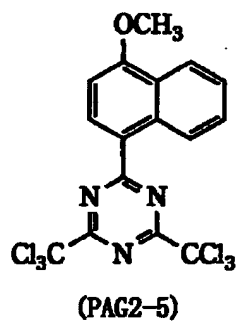
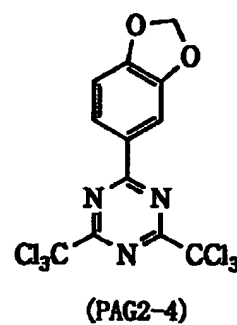
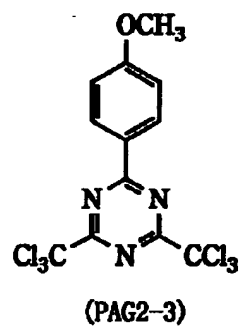
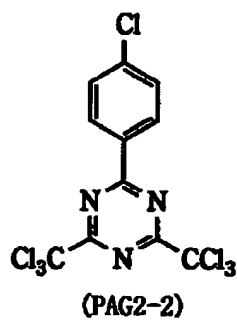
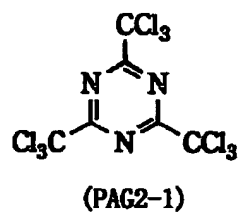
(PAG1-7)

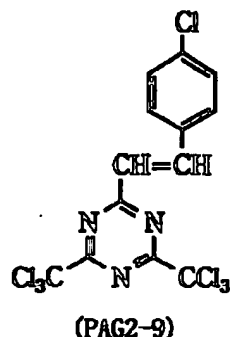


(PAG1-8)

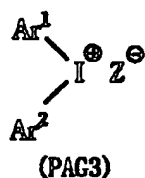
【0062】

※50※【化18】



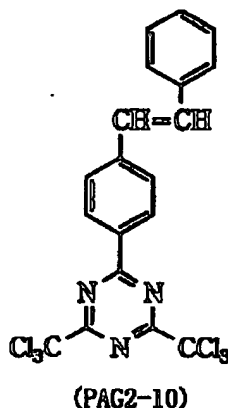


【0064】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

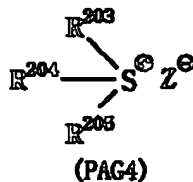


【0066】ここで式  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、ヒロドキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0067】 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$  は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒロドキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基である。※



\* 【0065】  
【化20】



※ 【0068】 $Z^-$  は対アニオンを示し、例えば  $BF_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $SiF_6^{2-}$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$  等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

30 【0069】また  $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$  のうちの2つおよび  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

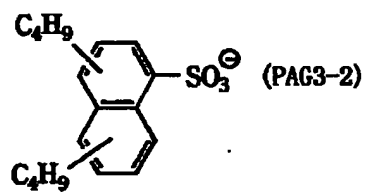
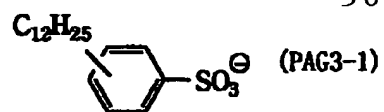
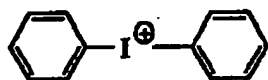
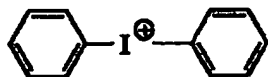
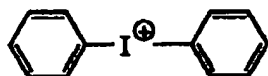
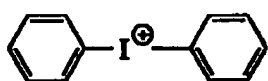
【0070】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0071】  
【化21】

(16)

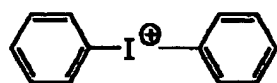
特開2001-188348

29

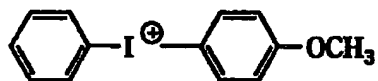


【0072】

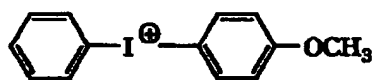
\* \* 【化22】



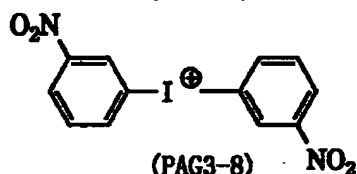
(PAG3-5)



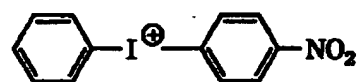
(PAG3-6)



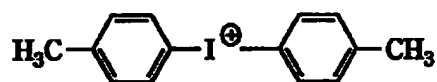
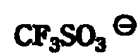
(PAG3-7)



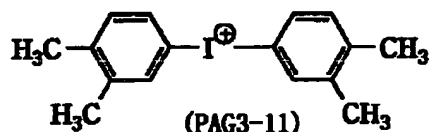
(PAG3-8)



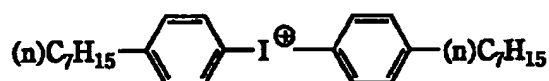
(PAG3-9)



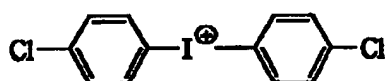
(PAG3-10)



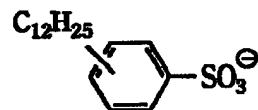
(PAG3-11)



(PAG3-12)



(PAG3-13)

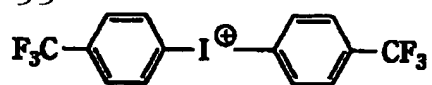


(18)

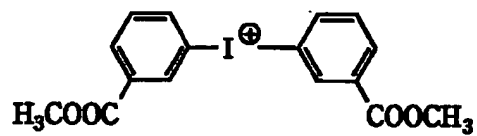
特開2001-188348

33

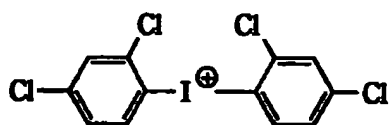
34



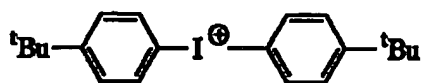
(PAG3-14)



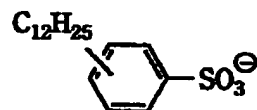
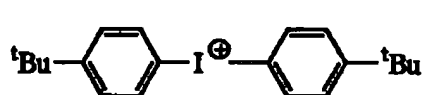
(PAG3-15)



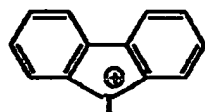
(PAG3-16)



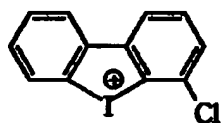
(PAG3-17)



(PAG3-18)



(PAG3-19)

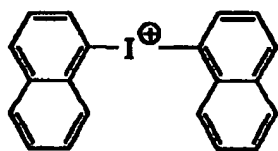


(PAG3-20)

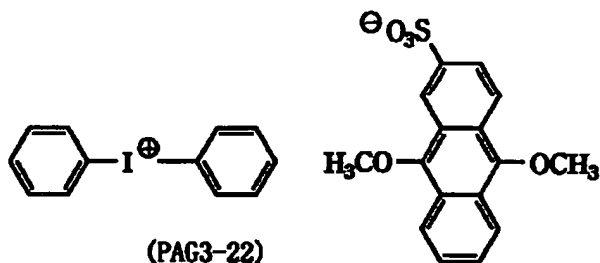
【0074】

\* \* 【化24】

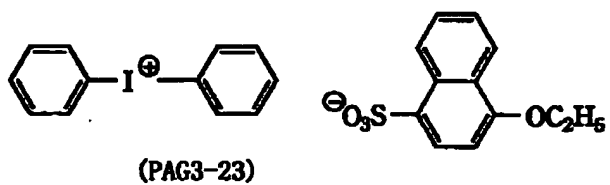
35



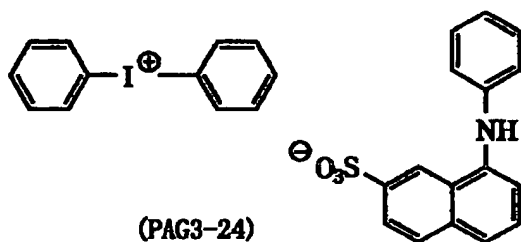
(PAG3-21)



(PAG3-22)



(PAG3-23)



(PAG3-24)

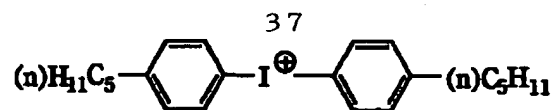
【0075】

【化25】

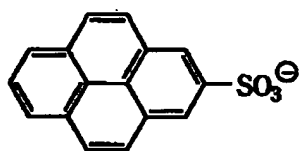
(20)

特開2001-188348

38

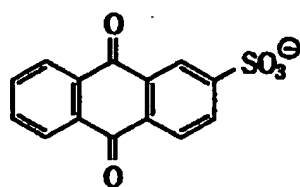
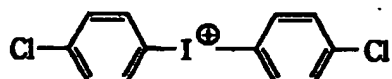


\*【0076】  
【化26】



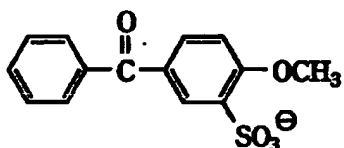
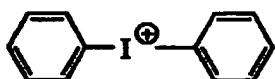
(PAG3-25)

10



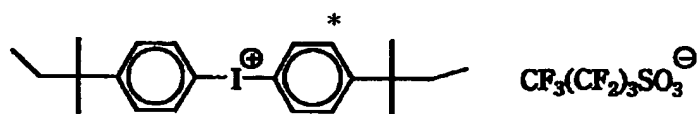
(PAG3-26)

20

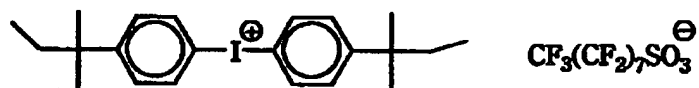


(PAG3-27)

30



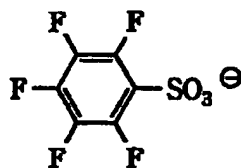
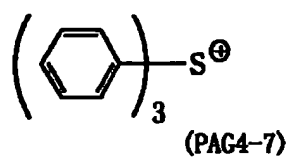
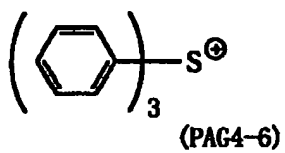
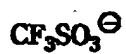
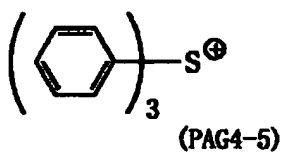
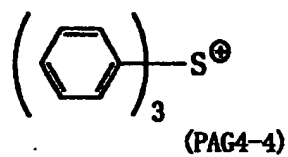
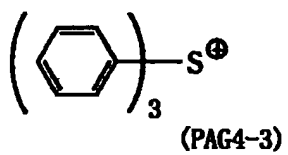
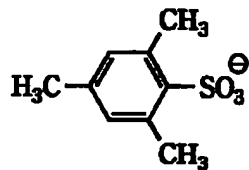
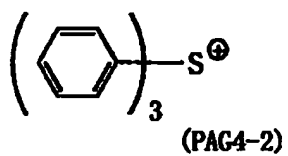
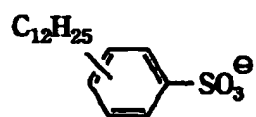
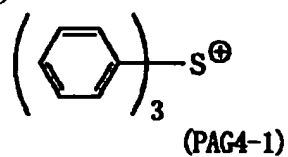
(PAG3-28)



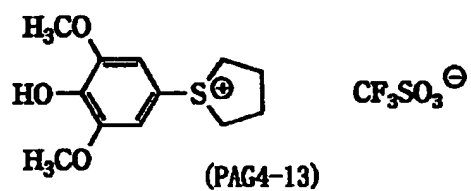
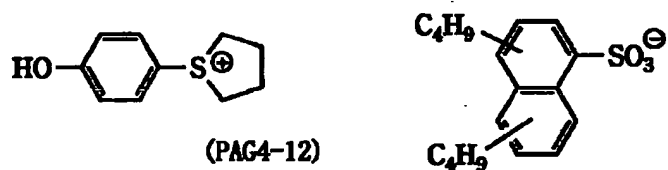
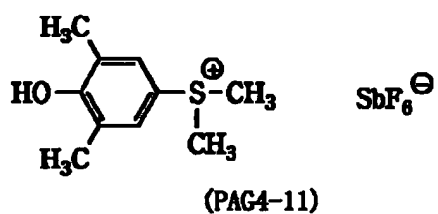
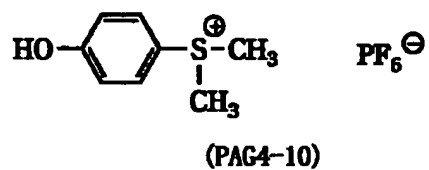
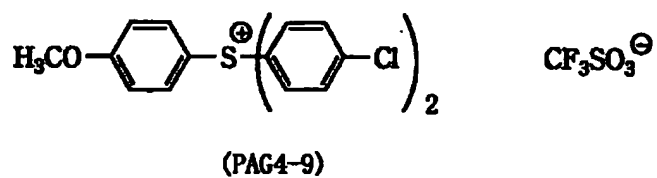
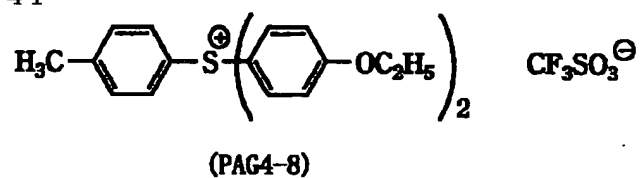
(PAG3-29)

【0077】

※ ※【化27】



41



(23)

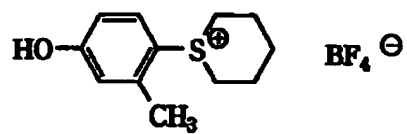
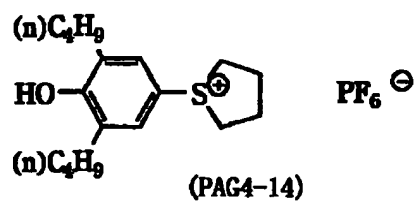
特開2001-188348

44

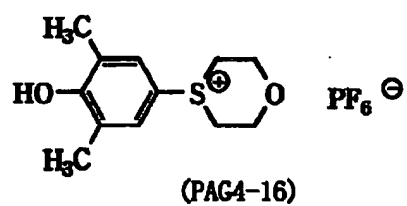
43

[0080]

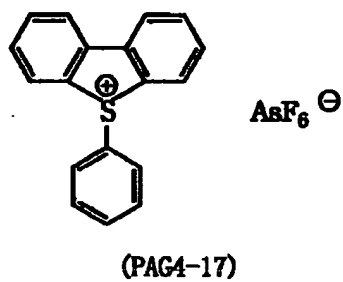
[化30]



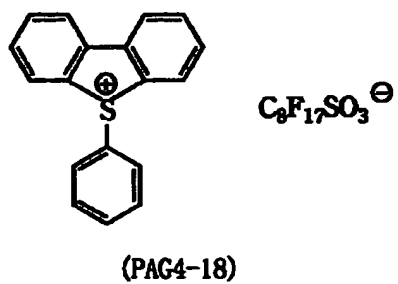
10



20

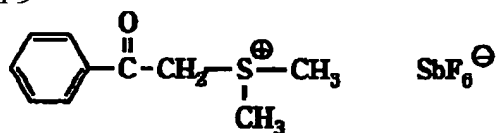


30

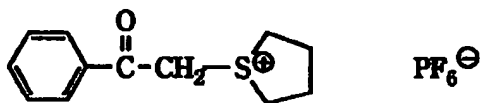


45

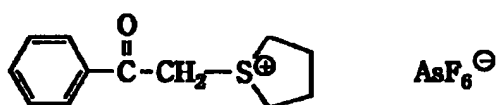
46



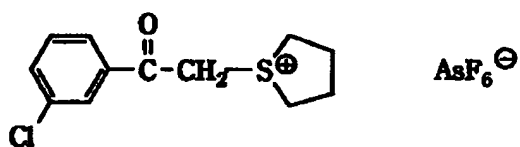
(PAG4-19)



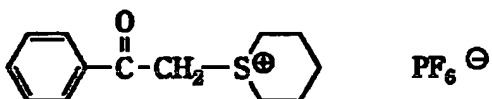
(PAG4-20)



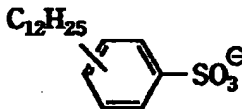
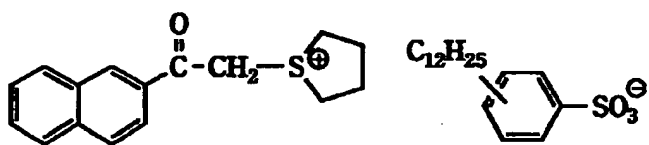
(PAG4-21)



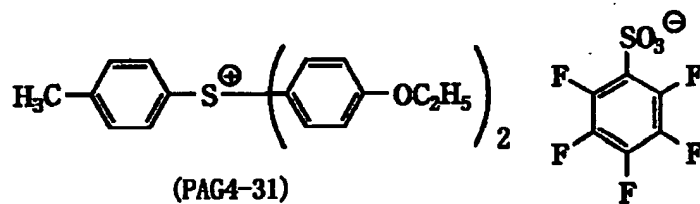
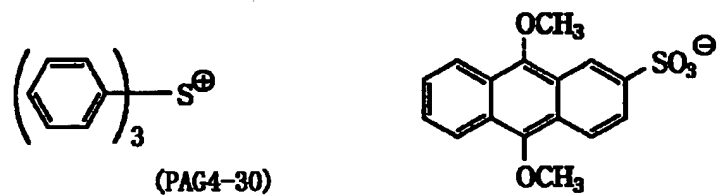
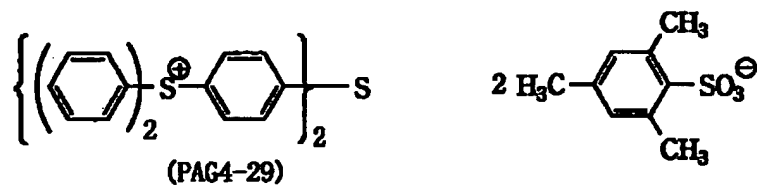
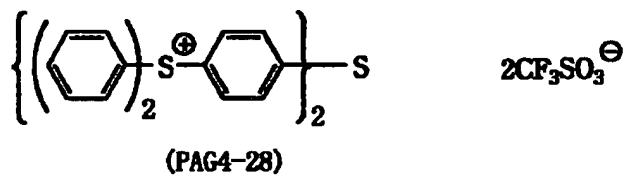
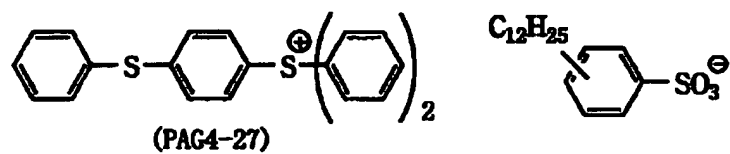
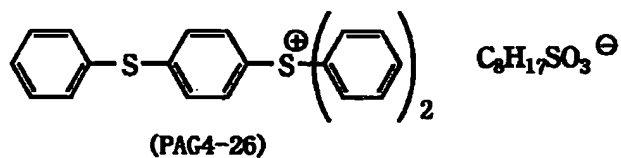
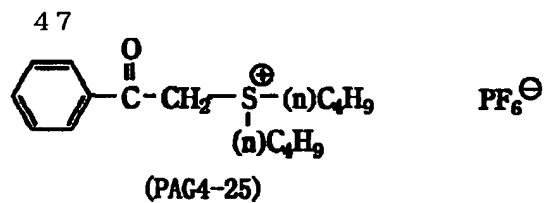
(PAG4-22)

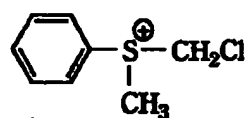


(PAG4-23)

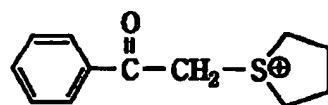
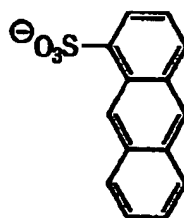


(PAG4-24)

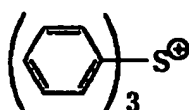
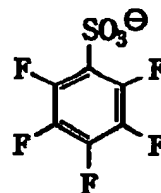




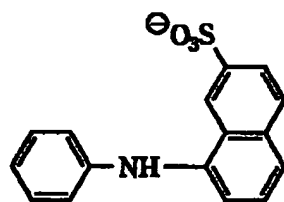
(PAG4-32)



(PAG4-33)

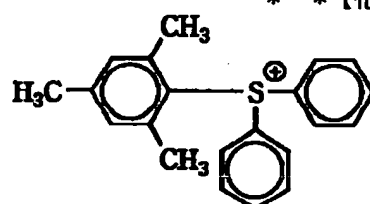


(PAG4-34)

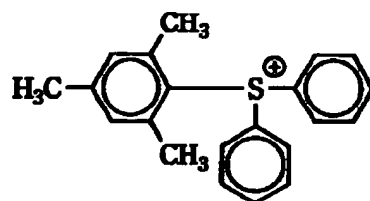


【0083】

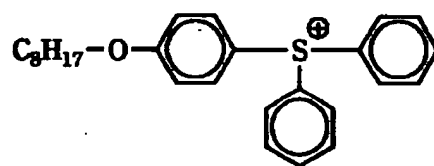
\* \* 【化33】



(PAG4-35)



(PAG4-36)



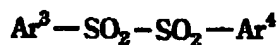
(PAG4-37)



【0084】一般式 (PAG3)、(PAG4) で示す \* et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al  
れる上記オニウム塩は公知であり、例えば J. W. Knapczyk \* 50 1, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bul

51

1. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M.Leicester, J. Ame. Chem.Soc., 51,3587(1929)、J.V.Crivello et al, J.Polym.Chem.Ed.,18,2677(1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。 \*



(PAG5)

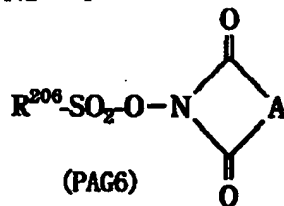
【0087】式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレ※

52

\*【0085】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0086】

【化34】

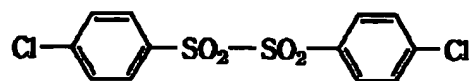


(PAG6)

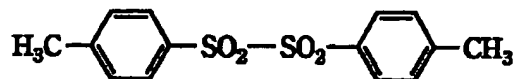
※N基を示す。具体例として以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0088】

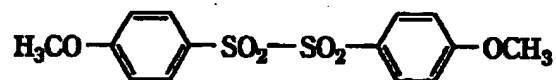
【化35】



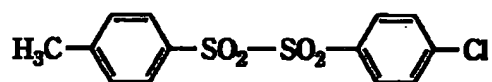
(PAG5-1)



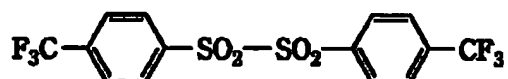
(PAG5-2)



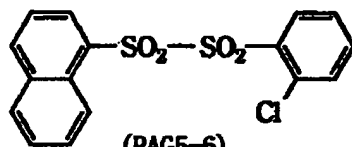
(PAG5-3)



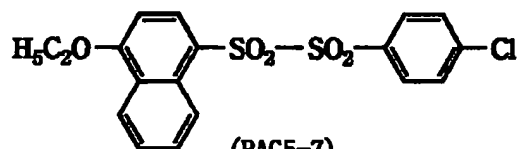
(PAG5-4)



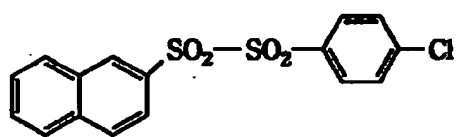
(PAG5-5)



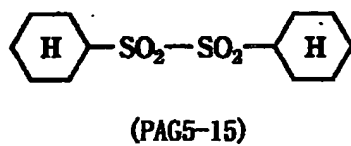
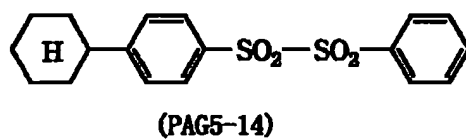
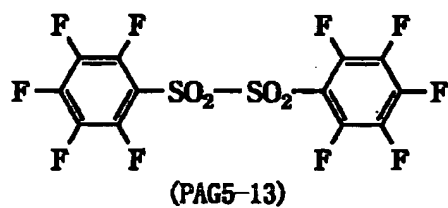
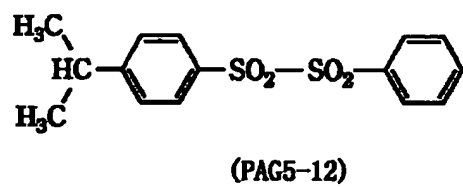
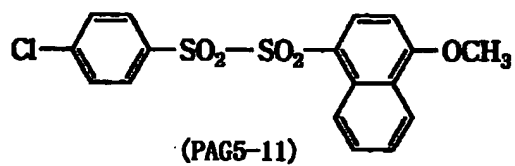
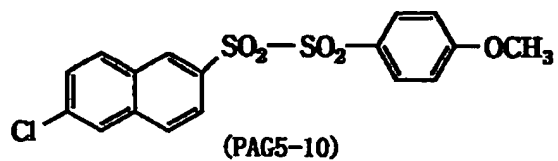
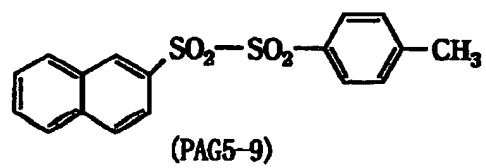
(PAG5-6)



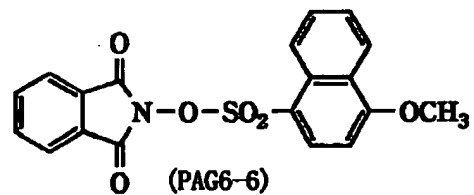
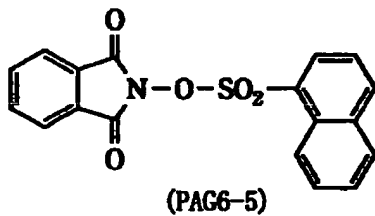
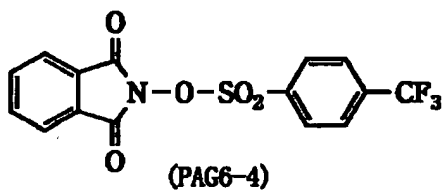
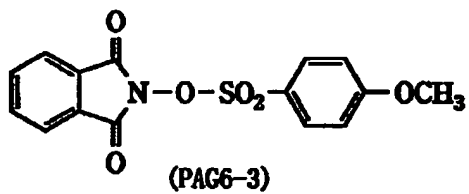
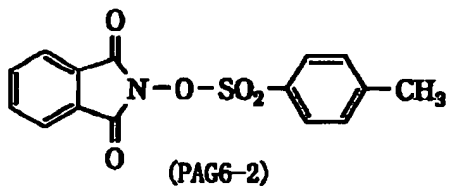
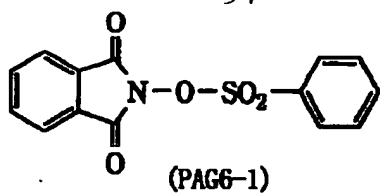
(PAG5-7)



(PAG5-8)



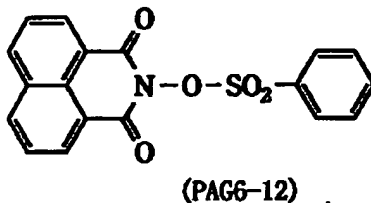
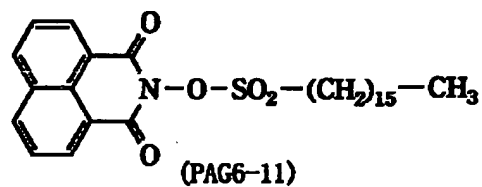
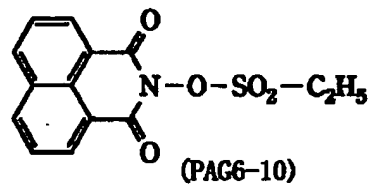
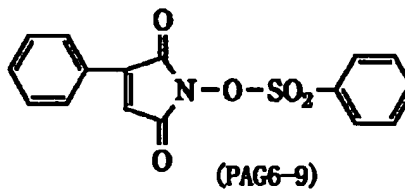
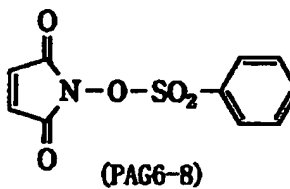
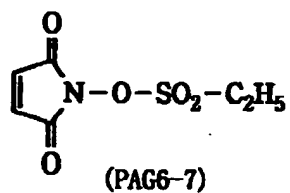
57



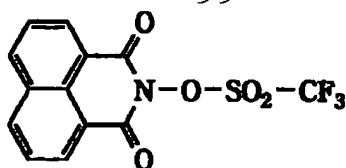
【0091】

【化38】

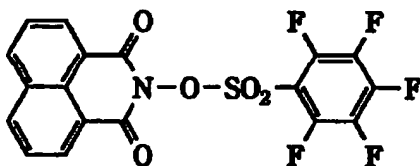
58

40 【0092】  
【化39】

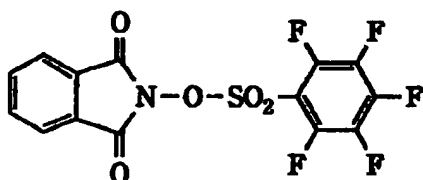
59



(PAG6-13)



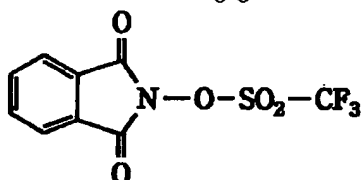
(PAG6-14)



(PAG6-15)

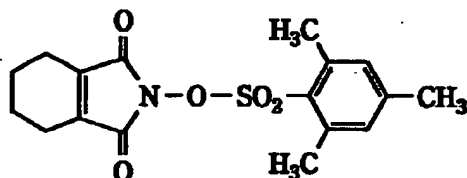
【0093】  
【化40】

60



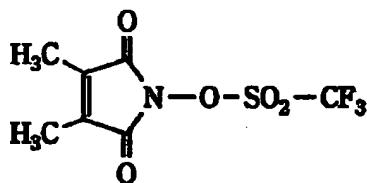
(PAG6-16)

10

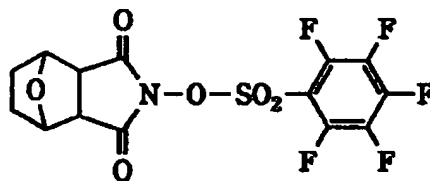


(PAG6-17)

20



(PAG6-18)



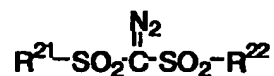
(PAG6-19)

30 【0094】(4) 下記一般式 (PAG7) で示される  
ジアゾジスルホン誘導体化合物。

(PAG7)

【0095】

【化41】



【0096】ここでR<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>は、それぞれ独立して、  
置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル  
40 基、置換基を有していても良いアリール基を表す。こ  
こでアルキル基としては、炭素数が1～20までの直鎖状  
または分岐状のアルキル基が好ましく、さらに好まし  
くは炭素数1～12の直鎖状または分岐状のアルキル基が  
好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル  
基もしくはシクロヘキシル基が好ましい。アリール基と  
しては、炭素数6～10の置換基を有していても良いア  
リール基が好ましい。ここで置換基としては、メチル  
基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-  
ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル  
50 基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル

基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アセチル基などが挙げられる。

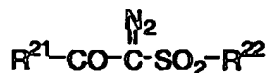
【0097】ジアゾジスルホン誘導体化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。ビス(メチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(エチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ヘプチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(オクチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ノニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(デシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ドデシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ベンジルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-クロロベンジルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロベンジルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,5-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジフルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4,6-トリフルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-ニトロフェニルスルホニル)ジアゾメタン

【0098】(5) 下記一般式(PAG8)で示されるジアゾケツスルホン誘導体化合物。

(PAG8)

【0099】

【化42】



【0100】ここでR<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>は、それぞれ独立して、置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していても良いアリール基を表す。これらの置換基の具体例としては、上記(PAG-7)のものと同一ものをあげることができる。ジアゾケツスルホン誘導体化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0101】メチルスルホニルベンゾイルジアゾメ

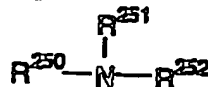
タン、エチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、メチルスルホニル4-プロモベンゾイルジアゾメタン、エチルスルホニル4-プロモベンゾイルジアゾメタン、フェニルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、フェニルスルホニル2-メチルフェニルジアゾメタン、フェニルスルホニル3-メチルフェニルジアゾメタン、フェニルスルホニル4-メチルフェニルジアゾメタン、フェニルスルホニル3-メトキシフェニルジアゾメタン、フェニルスルホニル4-メトキシフェニルジアゾメタン、フェニルスルホニル3-クロロベンゾイルジアゾメタン、フェニルスルホニル4-クロロフェニルジアゾメタン、トリルスルホニル3-クロロベンゾイルジアゾメタン、トリルスルホニル4-クロロフェニルジアゾメタン、フェニルスルホニル4-フルオロフェニルジアゾメタン、トリルスルホニル4-フルオロフェニルジアゾメタン

【0102】上記の中でも、活性光線または放射線の照射により分解して有機スルホン酸を発生する化合物が好適に使用できる。ここで、有機スルホン酸としては、有機基を有するスルホン酸であり、その有機基としては、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有していても良いナフチル基等が挙げられる。その置換基としては、炭素数1~12の直鎖状又は分岐状のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子が挙げられる。有機基としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、i-アミル基、t-アミル基、s-アミル基、n-ヘキシル基、n-ペンチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、クロロエチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロオクチル基等の置換アルキル基、フェニル基、トシル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等の置換フェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、メトキシナフチル基、クロロフェニル基、プロモナフチル基、ヨードナフチル基等の置換ナフチル基が挙げられる。この有機基の中でもフッ素原子を有する基が特に好ましい。

【0103】光酸発生剤としては、活性光線または放射線の照射により有機スルホン酸を発生する(B-3)~(B-6)化合物が、レジストパターンの解像力が良好になることから好ましく、特にフッ素化有機スルホン酸を発生する(B-3)~(B-6)化合物は感度が高く

好ましい。

【0104】これらの(B)光酸発生剤の添加量は、本発明のポジ型フォトレジスト組成物の全重量(塗布溶媒を除く)を基準として通常0.001~40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~20重量%、さらに好ましくは0.1~5重量%の範囲で使用される。活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジスト\*



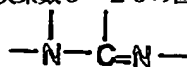
... (A)

【0107】ここで、R<sup>250</sup>、R<sup>251</sup>およびR<sup>252</sup>は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基または炭素数6~20の置換もし\*

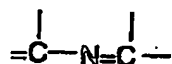
※くは非置換のアリール基であり、ここでR<sup>251</sup>とR<sup>252</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。

【0108】

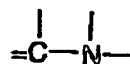
【化44】



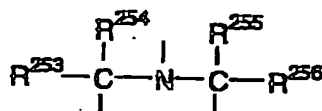
... (B)



... (C)



... (D)



... (E)

【0109】(式中、R<sup>253</sup>、R<sup>254</sup>、R<sup>255</sup>およびR<sup>256</sup>は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のアリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げ

☆げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0110】好ましい具体的化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペ

リジノビペリジン、2-イミノビペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1- $\rho$ -トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1,5-ジアザビシクロ〔4,3,0〕ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ〔5,4,0〕ウンデカ-7-エン、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報〔0005〕に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0111】特に好ましい具体例は、1,5-ジアザビシクロ〔4,3,0〕-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ〔5,4,0〕-7-ウンデセン(DBU)、1,4-ジアザビシクロ〔2,2,2〕オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4,4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。

【0112】中でも、1,5-ジアザビシクロ〔4,3,0〕ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ〔5,4,0〕ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ〔2,2,2〕オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲートが好ましい。

【0113】これらの有機塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。有機塩基性化合物の使用量は、レジスト組成物の全固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記有機塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0114】本発明のポジ型フォトレジスト組成物はまた、界面活性剤を含有することが好ましい。即ち、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤、ノニオン系界面活性剤の少なくとも1種の界面活性剤を含有する。中でもフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤が特に

好ましい。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0115】他の界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。(E)界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0116】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、上記(A)成分、(B)成分を溶解する溶剤を含有する。その溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール

モノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシプロピオン酸アルキル類、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル等のヒルビン酸アルキルエステル類、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド等から選ばれる少なくとも1種の溶剤を用いて塗布される。

【0117】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、上記以外の界面活性剤、光増感剤、および現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0118】本発明のこのようなポジ型フォトレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.4~1.5 $\mu$ mが好ましい。上記組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられ、特にArFエキシマレーザー（193nm）が好ましい。

【0119】本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0120】本発明のポジ型フォトレジスト組成物によるレジストを2層レジストの上層レジストとして使用する場合、上層レジストパターンを保護マスクとして下層の有機高分子膜の酸素プラズマによるエッチングが行なわれるが、この上層レジストは酸素プラズマに対する十分な耐性を有する。本発明のポジ型フォトレジスト組成

物の酸素プラズマ耐性は上層レジストのシリコン含有量や、エッチング装置、及びエッチング条件にも依存するが、エッチング選択比（下層と上層レジストとのエッチング速度比）は10~100と充分大きく取ることができる。

【0121】また、本発明のポジ型フォトレジスト組成物によるパターン形成方法においては、まず、被加工基板上に有機高分子膜を形成する。この有機高分子膜は各種公知のフォトレジストでよく、たとえば、フジフィルムオーリン社製FHシリーズ、FHiシリーズあるいはオーリン社製OIRシリーズ、住友化学社製PFIシリーズの各シリーズを例示することができる。この有機高分子膜の形成は、これらを適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピンコート法、スプレー法等により塗布することにより行なわれる。次いで、上記有機高分子膜の第1層上に、本発明のポジ型フォトレジスト組成物の膜を形成する。これは第1層と同様にレジスト材料を適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピンコート法、スプレー法等により塗布することにより行なわれる。得られた2層レジストは次にパターン形成工程に付されるが、その第1段階として、まず第2層、すなわち上層のフォトレジスト組成物の膜にパターン形成処理を行なう。必要に応じてマスク合わせを行ない、このマスクを通して高エネルギー線を照射することにより、照射部分のフォトレジスト組成物をアルカリ水溶液に可溶とし、アルカリ水溶液で現像してパターンを形成する。

【0122】次いで、第2段階として有機高分子膜のエッチングを行なうが、この操作は上記のレジスト組成物の膜のパターンをマスクとして酸素プラズマエッチングにより実施し、アスペクト比の高い微細なパターンを形成する。この酸素プラズマエッチングによる有機高分子膜のエッチングは、従来のホトエッチング操作による基板のエッチング加工の終了後に行なわれるレジスト膜の剥離の際に利用されるプラズマアッシングとまったく同一の技術である。この操作は、例えば円筒形プラズマエッチング装置、平行平板形プラズマエッチング装置により、反応性ガス、すなわちエッチングガスとして酸素を使用し実施することができる。さらに、このレジストパターンをマスクとして基板の加工が行なわれるが、加工法としてはスパッタエッチング、ガスプラズマエッチング、イオンビームエッチング等のドライエッチング法を利用することができる。

【0123】本発明のレジスト膜を含む2層膜レジスト法によるエッチング処理は、レジスト膜の剥離操作によって完了する。このレジスト層の剥離は単に第1層の有機高分子材料の溶解処理によって実施することができる。この有機高分子材料は任意のフォトレジストであり、かつ、上記フォトエッチング操作においてなんら変質（硬化等）されていないので、各公知のフォトレジスト自体の有機溶媒を使用することができる。あるいは、

プラズマエッチング等の処理により、溶媒を使用することなく剥離することも可能である。

【0124】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

合成例1（樹脂（1）の合成）

トリメチルアリルシラン11.4g、無水マレイン酸9.8g、*t*-アミルアクリレート7.1gを乾燥THF34gに加えた後、窒素気流下65℃に加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬工業（株）製重合開始剤V-65を前記モノマーの総モル数の10モル%加え反応を開始させた。6時間反応させた後、反応混合物をTHFで2倍に希釈した後、大量のヘキサン中に投入し、白色粉体を析出させた。次に残存モノマーおよび低分子成分を低減のため、析出した粉体をアセトンに溶解した後、そこへ少しずつヘキサンを添加する様にしてポ

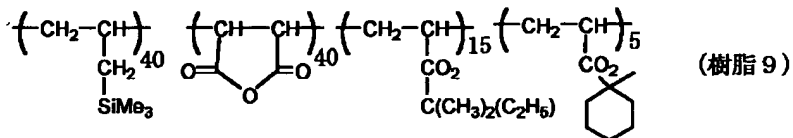
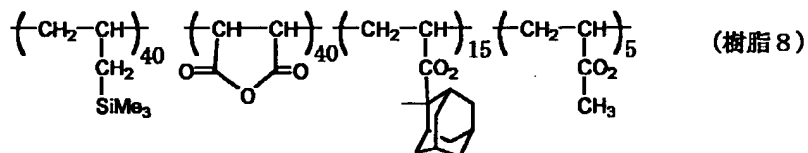
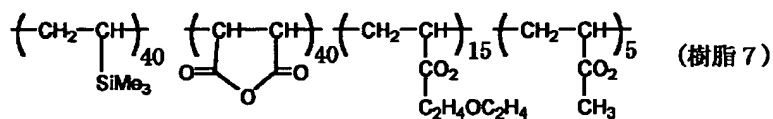
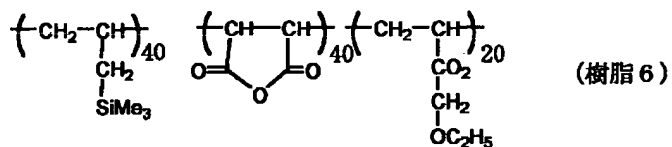
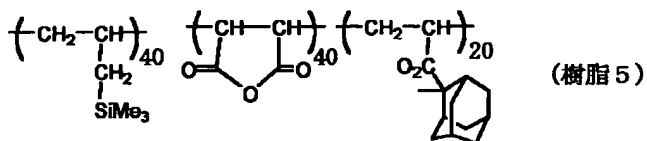
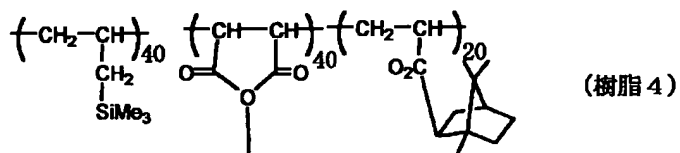
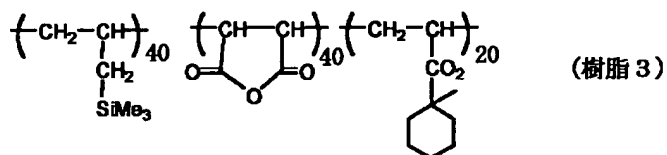
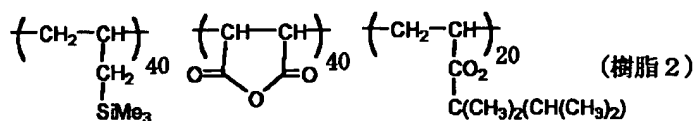
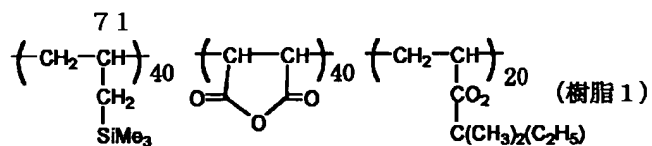
リマーを析出させた。下層に沈殿したポリマーを再度アセトンに溶解した後、大量のヘキサン中に投入して白色粉体を析出させた。白色ポリマーをろ過により回収した後、減圧乾燥を行い、樹脂（1）を得た。得られた樹脂（1）の分子量はGPC測定の結果、ポリスチレンを標準サンプルとして重量平均で5600であり、分子量1000以下の成分の含有量はGPCの面積比で4%であった。

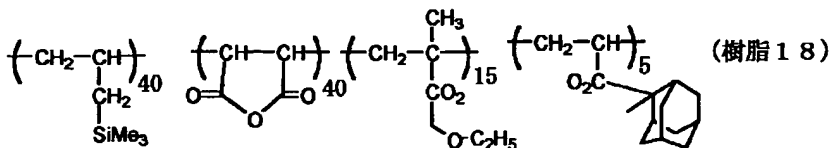
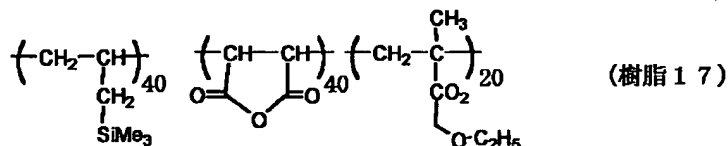
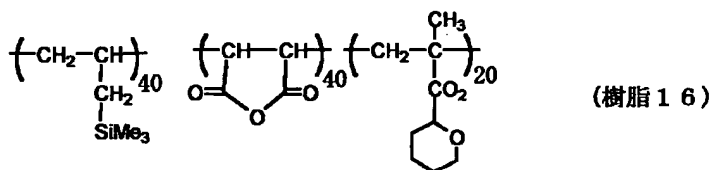
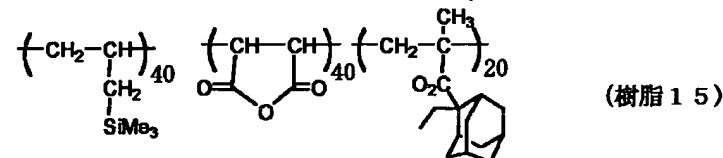
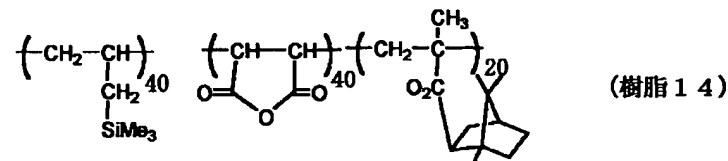
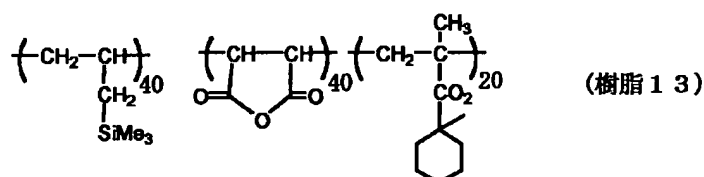
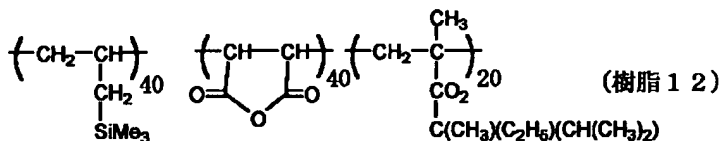
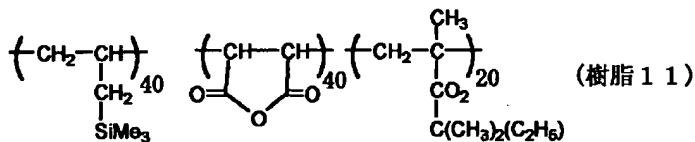
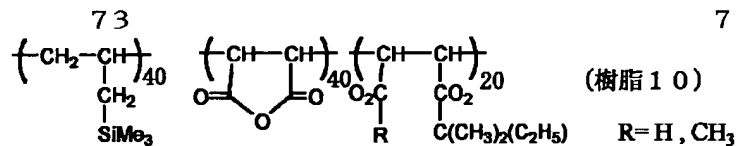
【0125】合成例2～18（樹脂（2）～（18）の合成）

合成例1と同様の合成法にて樹脂（2）～（18）を合成した。上記樹脂（1）～（18）の各繰り返し単位のモル比率と重量平均分子量を以下の構造式と表1に示す。

【0126】

【化45】





## 【0128】比較例の合成 (樹脂 (C1) の合成)

トリメチルアシルシラン 11.4 g、無水マレイン酸 9.8 g、*tert*-ブチルアクリレート 6.4 g を乾燥 THF 34 g に加えた後、窒素気流下 65℃ に加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬工業 (株) 製重合開始剤 50

\* 始剤 V-65 を前記モノマーの総モル数の 10 モル% 加え反応を開始させた。6 時間反応させた後、反応混合物を THF で 2 倍に希釈した後、大量のヘキサン中に投入し、白色粉体を析出させた。次に残存モノマーおよび低分子成分を低減のため、析出した粉体をアセトンに溶解

75

した後、そこへ少しずつヘキサンを添加する様にしてポリマーを析出させた。下層に沈殿したポリマーを再度アセトンに溶解した後、大量のヘキサン中に投入して白色粉体を析出させた。白色ポリマーを濾過により回収した後、減圧乾燥を行い、樹脂(C1)を得た。得られ\*

(実施例1)

酸分解性樹脂(A)成分として樹脂(1)	2g、
露光により酸を発生する化合物成分としてトリフェニルスルホニウムノナフレート	0.12g、および
DBU	0.012g、
界面活性剤(メガファックF176)	0.003g

をアロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート19.2gに溶解し、0.1 $\mu$ mのメンブレンフィルターで精密ろ過した。シリコンウエハーにFHi-028Dレジスト(フジフィルムオーリン社製、i線用レジスト)をキャノン製コーターCDS-650を用いて塗布し、90℃、90秒ベークして膜厚0.83 $\mu$ mの均一膜を得た。これをさらに200℃、3分加熱したところ膜厚は0.71 $\mu$ mとなった。この上に上記で調整したシリコン含有レジスト組成物を塗布、90℃、90秒ベークして0.20 $\mu$ mの膜厚で塗設した。

【0130】こうして得られたウェハーをArFエキシマレーザーステッパーに解像力マスクを装填して露光量と焦点を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で120℃、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシサイド現像液(2.38%)で60秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。走査型電子顕微鏡で観察したところ、0.15 $\mu$ m(ライン/スペース(1/1)の密パターン)が解像していた。これと同一の露光量、焦点深度の条件で、ライン/スペース(1/10)の疎パターンが消失する線巾を観察したところ、0.17 $\mu$ mであった。また、表面ラフネスは目視評価でAであった。ここで、表面ラフネス※

76

\*た樹脂(C1)の分子量はGPC測定の結果、ポリスチレンを標準サンプルとして重量平均で9600であり、分子量1000以下の成分の含有量はGPCの面積比で4%であった。

【0129】

※は、0.17 $\mu$ mのライン/スペースパターン(1/1)におけるライン表面の荒れの大きさをSEMにて観察して目視評価したものであり、良好な方から順に、A、B、Cの三段階で評価した。表面ラフネスが殆どみられないものをA、少しみられるものをB、明らかにみられるものをCとした。

【0131】(実施例2~4)実施例1におけるレジスト組成物の代わりに、それぞれ表1に示した処方レジスト組成物を用いた以外は、実施例1と全く同じにしてポジ型フォトリソレジスト組成物を調整し、実施例1と同様にして露光、現像処理を行った。得られた性能について表3に示した。

【0132】(比較例1)実施例1において、表2に示すように、下記有機塩基性化合物及び/又はフッ素系、シリコン系又はノニオン系界面活性剤を除いた以外は、実施例1と全く同じにしてポジ型フォトリソレジスト組成物を調整し、実施例1と同様にして露光、現像処理を行った。得られた性能について表4に示した。(比較例2~12)比較例1と同様にして、表2に記載の処方の組成物について評価した。その結果を表4に示した。

【0133】

【表1】

実施例	(A)樹脂成分 構造 分子量	(B)光酸発生剤	(C)溶剤
1	樹脂 (1) 13300	トリフェルスルホニウム ノナレート	PGMEA
2	樹脂 (2) 9800	トリフェルスルホニウム トリレート	PGMEA
3	樹脂 (3) 9200	ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリレート	PGMEA
4	樹脂 (4) 5100	4-tert-ブチルフェニルジフェルスルホニウム ノナレート	EL
5	樹脂 (5) 8600	4-tert-ブチルフェニルジフェルスルホニウム p-フルオロオクチルスルホネート	PGMEA
6	樹脂 (6) 7400	トリフェルスルホニウム p-フルオロオ クチルスルホネート	PGMEA
7	樹脂 (7) 5300	ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリレート	PGMEA
8	樹脂 (8) 14900	4-tert-ブチルフェニルジフェルスルホニウム ノナレート	PGMEA
9	樹脂 (9) 5900	トリフェルスルホニウム p-フルオロオ クチルスルホネート	PGMEA
10	樹脂 (10) 8300	トリフェルスルホニウム p-ペンタフルオ フェルスルホネート	PGMEA
11	樹脂 (11) 15600	トリフェルスルホニウム ノナレート	PGMEA
12	樹脂 (12) 5600	トリフェルスルホニウム ノナレート	PGMEA
13	樹脂 (13) 9200	4-tert-ブチルフェニルジフェルスルホニウム ノナレート	PGMEA
14	樹脂 (14) 11600	トリフェルスルホニウム p-フルオロオ クチルスルホネート	PGMEA
15	樹脂 (15) 12600	4-tert-ブチルフェニルジフェルスルホニウム ノナレート	PGMEA
16	樹脂 (16) 5100	4-tert-ブチルフェニルジフェルスルホニウム ノナレート	EL
17	樹脂 (17) 10300	2,4,6-トリフェニルジフェルスルホニウム ノナレート	PGMEA
18	樹脂 (18) 10600	ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム p-フルオロオクチルスルホネート	PGMEA

【0134】

\* \* 【表2】

表2

比較例	(A)樹脂成分 構造 分子量	(B)光酸発生剤	(C)溶剤
	樹脂 (C1) 12700	トリフェルスルホニウム ノナレート	PGMEA

【0135】

※ ※ 【表3】

実施例	解像力 ( $\mu\text{m}$ ) 密パターン	疎パターン消失寸法 ( $\mu\text{m}$ )	表面ラフネス
1	0.15	0.17	A
2	0.15	0.17	A
3	0.16	0.18	B
4	0.16	0.18	A
5	0.17	0.18	B
6	0.15	0.17	A
7	0.16	0.18	B
8	0.17	0.18	A
9	0.16	0.18	B
10	0.16	0.18	A
11	0.16	0.18	B
12	0.15	0.17	A
13	0.16	0.17	B
14	0.16	0.18	B
15	0.16	0.18	B
16	0.17	0.18	A
17	0.16	0.18	B
18	0.16	0.18	B

【0136】

\* \* 【表4】

表4

比較例	解像力 ( $\mu\text{m}$ )	矩形性 SEM 観察目視	表面ラフネス
1-1	0.15	0.19	C

【0137】上記結果をみると、本発明の組成物は、評価項目全てにおいて優れた性能を示した。

【0138】

【発明の効果】本発明により、半導体デバイスの製造に※

※において、高解像力を有し、しかも解像限界あたりでの疎パターンの消失が少ないポジ型レジスト組成物を提供することができ、更に表面ラフネスが少ないポジ型レジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C08L 33/04		C08L 33/04	
		35/00	
		43/04	
G03F 7/004	501	G03F 7/004	501
	511	7/075	511
H01L 21/027		H01L 21/30	502R

Fターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC04 AC08 AD03  
BE00 BE07 BE10 BF02 BF11  
BF30 BG00 CB10 CB43 CC03  
FA17  
4J002 BG041 BG051 BG071 BH011  
BH021 BQ001 EB106 EU186  
EU226 EV226 EV296 FD206  
4J100 AK32R AL03Q AL04Q AL08Q  
AM43R AM45R AM47R AP16P  
BA03R BA05Q BA06Q BA11R  
BA58R BA72P BA78P BA80P  
BA85P BB07R BC04Q BC07Q  
BC07R CA05 FA03